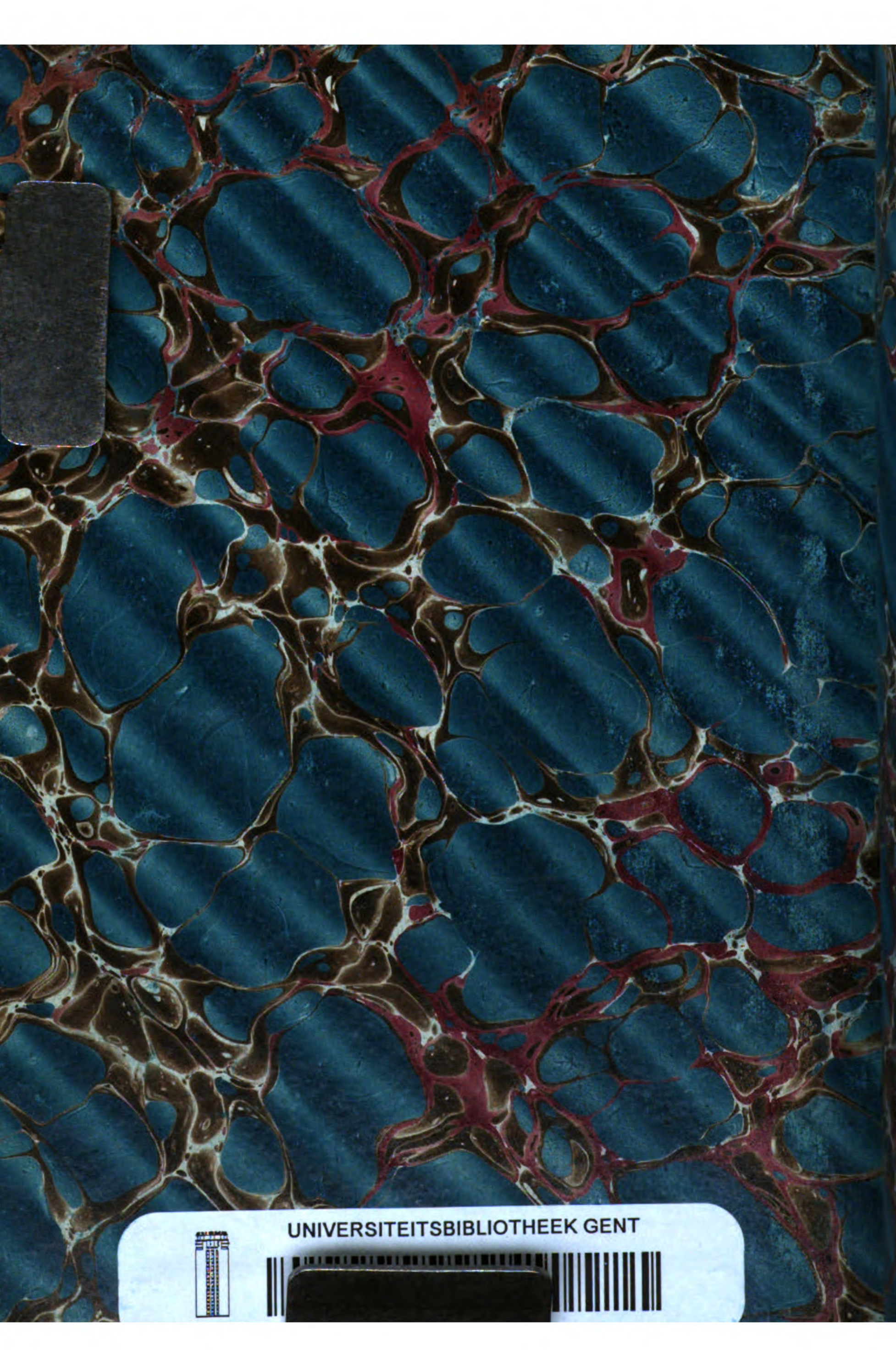
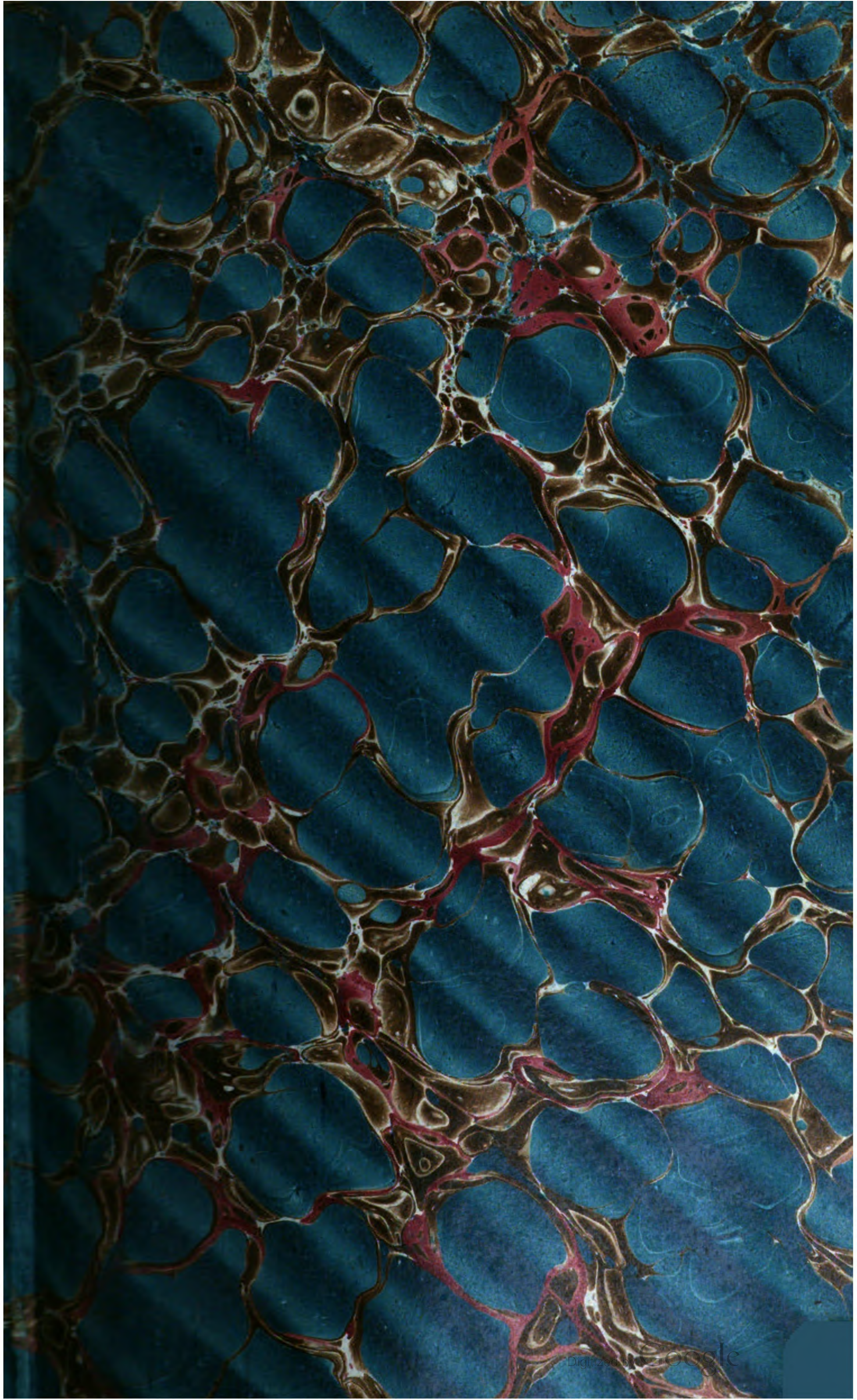



UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK GENT



HANDBUCH

DER

CHEMIE

VON

LEOPOLD GMELIN,

Dr. der Med. u. Phil.; Grossh. Bad. Geh. Rath, ord. Prof. der Medicin u. Chemie an der Universität zu Heidelberg; Ritter des Grossh. Bad. Zähringer Löwenordens; ordentl. Mitgl. der kön. Akad. d. Wiss. zu München, d. Gesellsch. f. Naturwissensch. u. Medicin zu Heidelberg; auswärt. Mitglied d. chem. Gesellschaft zu London; d. Gesellsch. f. Naturw. zu Marburg, der naturf. Ges. in Halle u. d. Ges. f. Mineral. in Dresden; corresp Mitgl. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. d kön. Akad. d. Wissensch. in Berlin, der kön. Akad. d. Med. in Paris, d. kön. Ges. d. Wiss. in Göttingen, der Leop. Carol. Akad. d. Naturf., d. Gioenischen Akad. d. Naturw. in Catania, d. Soc. méd. d'émulation u. d. Soc. de Chimie médicale in Paris, d. Ges. f. Med. u. Naturw. in Jassy, d. Niederrhein. Ges. f. Natur- u. Heil-Kunde in Bonn, d. Ges. f. Naturw. in Freiburg, d. Senkenberg'schen naturf. Ges. in Frankfurt u. d. Wetterau'schen Ges. f. Naturk. in Hanau; Ehrenmitgl. d. kön. Akad. der Medic. zu Brüssel, d. k. k. Ges. der Aerzte in Wien, d. Vereins Grossh. Bad. Medicinalbeamter f. Staaatsarzneikunde, der Frankfurter Ges. f. nützliche Künste, der Soc. d. Sc. physico-chimiques zu Paris, d. naturf. Ges. d. Osterlandes, d. naturw. Vereins in Hamburg, d. physikal. Vereins in Frankfurt, der rhein. naturf. Gesellsch. in Mainz, d. Apothekervereins im Grossh. Baden u. im nördl. Deutschland, d. pfälz. Ges. f. Pharmacie u. Technik u. d. pharm. Ges. in Petersburg.

SIEBENTER BAND.

Zweite Abtheilung.

ORGANISCHE VERBINDUNGEN MIT 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38, 40, 42, 44 und 46 ATOMEN KOHLENSTOFF.

Herausgegeben

von

Dr. KARL KRAUT.

VIERTE UMGEARBEITETE UND VERMEHRTE AUFLAGE.

HEIDELBERG.

CARL WINTER'S UNIVERSITÄTS-BUCHHANDLUNG.

1866.



Fortsetzung

des

HANDBUCHS

DER ORGANISCHEN CHEMIE

von

LEOPOLD GMELIN,

Geheimen Rath und Professor in Heidelberg.

Vierter Band.

Zweite Abtheilung.

Organische Verbindungen mit 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38, 40, 42, 44 und 46 Atomen Kohlenstoff.

Vierte umgearbeitete und vermehrte Auflage.

Nach Gmelin's hinterlassenen Manuscripten bearbeitet

von

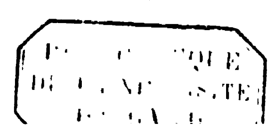
Dr. KARL KRAUT,

Lehrer der Chemie an der polytechnischen Schule in Hannover.

HEIDELBERG.

Carl Winter's Universitäts-Buchhandlung.

1866.



Inhalt des siebenten Bandes

(des vierten Bandes der organischen Chemie).

Zweite Abtheilung.

Seite

Fortsetzung der Glucoside.

Glucoside, deren Paarling 16 At. Kohle hält.

Indican.

$C^{52}NH^{31}O^{34}$.

E. Schunck. *Phil. Mag.* (4) 10, 73; Ausz. *J. pr. Chem.* 66, 321; *Chem. Centr.* 1856, 50; *Lieb. Kopp* 1855, 659. — *Phil. Mag.* (4) 14, 288; *Chem. Centr.* 1857, 957; *Lieb. Kopp* 1857, 564. — *Phil. Mag.* (4) 15, 29 u. 117 u. 283; Ausz. *J. pr. Chem.* 73, 268; 74, 99 u. 174; *Chem. Centr.* 1858, 225; *Lieb. Kopp* 1858, 465. — *Manchester Soc. Mem.* 14, 239; Ausz. *J. pr. Chem.* 75, 376.

Der Indigblau (VI, 407) bildende Stoff des Waids. — Findet sich im normalen und krankhaften menschlichen Harn und bewirkt bei reichlicher Anwesenheit, dass derselbe beim Stehen an der Luft nach vorher eingetretener Gährung, oder auf Zusatz von Säuren bald Indigblau (vergl. VI, 407; VIII, 389), bald Indirubin [letzteres vielleicht mit Heller's *Urrhodin* (VIII, 342 und 389) und Golding Bird's *Purpurin* (VIII, 389 unten) einerlei] ausscheidet. — Nachweisbar durch Ausfällen des Harns mit Bleiessig, Sammeln des im Filtrat auf Zusatz von Ammoniak entstehenden Niederschlages und Zerlegen desselben durch kalte verdünnte Säuren, wobei sich aus dem Filtrat Indigblau, später Indirubin und andere Zersetzungsproducte des Indicans abscheiden. Schunck (*Manchester Soc. Mem.* 14, 239; Ausz. *J. pr. Chem.* 75, 376). — Jeder menschliche Harn hält Indican, das sich auch im Blut des Menschen, im Blut und Harn des Ochsen findet. Schichtet man einige Cubiccentimeter Harn und 1/3 Maass Vitriolöl übereinander, so zeigt sich beim Schütteln lila- bis dunkelindigblaue Farbe, von Zersetzung des Indicans herrührend. Fällt man das vom Blutkuchen getrennte Serum mit Bleizucker, filtrirt, kocht auf, filtrirt wieder und versetzt mit Ammoniak, so färbt sich der geringe Niederschlag durch Indicangehalt roth, wenn er noch feucht mit überschüssiger Schwefelsäure behandelt wird; Aether nimmt nach dem Uebersättigen mit Ammoniak die Farbe auf. Carter (*Edinb. Medic. J.* Aug. 1859; *Chim. pure* 2, 289).

Darstellung. Aus den vorsichtig getrockneten und warm zerriebenen Blättern des Waids. 1. Man erschöpft die Blätter im Verdrängungsapparate mit kaltem Weingeist, fällt die grüne Tinctur mit weingeistigem Bleizucker und etwas Ammoniakwasser, wäscht den blassgrünen Niederschlag mit kaltem Weingeist und zerlegt ihn unter Wasser durch Einleiten von Kohlensäure, wobei er sich entfärbt und eine gelbe Lösung erhalten wird, die vom gelöst gebliebenen

Blei durch Hydrothion befreit und über Vitriolöl verdunstet Indican liefert. — 2. Man engt die mit kaltem Weingeist bereitete Tinctur nach Zusatz von etwas Wasser bei gewöhnlicher Temperatur mit Hülfe eines darüberstreichenden Luftstroms ein, trennt ausgeschiedenes Fett durch Filtriren, schüttelt mit frisch gefälltem Kupferoxydhydrat, filtrirt, befreit das Filtrat durch Hydrothion vom gelösten Kupfer und verdunstet die vom Schwefelkupfer getrennte Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur. Aus dem rückbleibenden braunen Syrup nimmt kalter Weingeist das Indican auf, während eine braune zähe Masse, die Oxindicanin hält, ungelöst bleibt. Durch Vermischen der weingeistigen Lösung mit 2 Maass Aether werden weitere Zersetzungsproducte gefällt, während das Indican durch Verdunsten des Filtrats gewonnen wird. So hält es noch etwas Fett.

Eigenschaften. Gelber oder hellbrauner Syrup, der nicht ohne Zersetzung trocken erhalten werden kann. Schmeckt schwach bitter und widrig. Reagirt sauer. — Nach der Analyse des Bleisalzes der Formel $C^{52}NH^{31}O^{34}$ oder $C^{52}NH^{33}O^{36}$ entsprechend. SCHUNCK.

Beim Verdunsten von wässrigem Indican werden noch folgende Substanzen gebildet.

a. *Oxindicanin.* — Die nach VII, 949 bei freiwilligem Verdunsten ausgeschiedene Masse wird durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Weingeist gereinigt. — Hält 8 At. Sauerstoff mehr als Indicanin (VII, 949). Braunes klebriges Gummi von eckelhaftem Geschmack. Verbrennlich. — Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Indifuscin und Indiglucin. $C^{40}NH^{23}O^{32} = C^{24}NH^{10}O^{9} + C^{12}H^{10}O^{12} + 4CO^{2} + 3HO$. Aus seinen wässrigen Lösungen fällt Bleizucker schmutzig-gelben Niederschlag, aus dem Filtrat wird durch Ammoniak ein zweiter hellgelber Niederschlag erhalten, letzterer (?) hält im Mittel 23,02 Proc. C; 2,2 H, 1,2 N, 49,54 PbO und 24,04 O, nach Abzug des Bleioxyds der Formel $C^{40}NH^{23}O^{32}$ entsprechend.

b. *Oxindicasin.* — Entsteht beim Verdunsten von wässrigem Indican in der Wärme, nach SCHUNCK indem dasselbe zuerst unter Austritt von Indiglucin in Indicanin, dieses unter Aufnahme von Sauerstoff in Oxindicanin übergeht und letzteres endlich unter Aufnahme von Wasser in Oxindicasin und Indiglucin zerfällt. $C^{40}NH^{23}O^{32} + 3HO = C^{28}NH^{16}O^{23} + C^{12}H^{10}O^{12}$. — Wird wie Oxindicanin gereinigt und gleicht demselben. Das gelbe *Bleisalz* (durch überschüssigen Bleizucker gefällt?) hält $C^{28}NH^{16}O^{23},4PbO$.

c. *Indicasin.* — Aus der vom Oxindicasin-Bleioxyd abfiltrirten Flüssigkeit, die überschüssigen Bleizucker hält, scheidet viel Weingeist einen blassgelben Niederschlag $= C^{28}NH^{20}O^{23},6PbO$. Dieser scheint ein Gemenge von Indicasin (welches sich zum Oxindicasin verhalten würde, wie Indicanin zum Oxindicanin) und Oxindicasin nach gleichen Atomen mit 8 At. Wasser verbunden zu sein. SCHUNCK.

Zersetzungen. 1. Indican zersetzt sich schon bei gelindem Erwärmen, bläht sich beim *Erhitzen* auf und stösst Dämpfe aus, die sich zum theilweis krystallisch erstarrenden Oel verdichten. — 2. Zerfällt beim Erhitzen seiner *wässrigen* Lösung in Leucin, Indicanin und Indiglucin. Ueber die beim Verdunsten entstehenden Producte vergl. oben. — 3. Indican zerfällt in Berührung mit *Natronlauge* oder *Barytwasser* in Indicanin und Indiglucin. $C^{52}NH^{31}O^{34} + 2HO$

$= C^{40}NH^{22}O^{24} + C^{12}H^{10}O^{12}$. Indicanlösung, die mehrere Tage mit Natronlauge versetzt stand, liefert mit Säuren Indirubin, aus dem Indicanin entstanden; bei noch längerem Stehen wird auch Indiretin, oder nur letzteres erhalten.

4. Indican wird durch verdünnte *Säuren* in der Kälte, rascher beim Erwärmen zerlegt. Ausser den Mineralsäuren bewirken auch Tartersäure und Oxalsäure, weniger leicht Essigsäure die Zersetzung. — Mit verdünnter Schwefelsäure vermischtes wässriges Indican trübt sich beim Stehen unter Ausscheidung von blauen Flocken, deren Bildung nach 24 Stunden aufhört. Das Filtrat setzt bei längerem Stehen, reichlicher beim Erwärmen braunes Pulver ab, während Leucin und Indiglucin, von flüchtigen Producten auch Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure und vielleicht Metacetsäure gelöst bleiben und beim Erhitzen entweichen.

Die in Wasser unlösliche Substanz ist ein Gemenge von 6 verschiedenen Körpern. Wird sie zuerst mit kalter, dann mit warmer verdünnter Natronlauge ausgezogen, so lösen sich *Indihumin*, *Indifuscin* und *Indiretin*, aus dem Rückstande zieht kochender Weingeist *α-* oder *β-Indifulvin*, *Indirubin*, nebst Resten des Indifuscins, während *Indigblau* (VI, 407) ungelöst bleibt. Statt des Indifuscins tritt zuweilen Indifuscon auf. SCHUNCK gibt folgende Formeln.

a. Bildung von Indigblau oder dem isomeren Indirubin und von Indiglucin: $C^{52}NH^{31}O^{34} + 4\,HO = C^{16}NH^{5}O^{2} + 3C^{12}H^{10}O^{12}$.

Ein Theil des Indigblaus zerfalle weiter in Leucin, Ameisensäure und Kohlensäure: $C^{16}NH^{5}O^{2} + 10HO = C^{12}NH^{13}O^{4} + C^{2}H^{2}O^{4} + 2\,CO^{2}$.

b. Bildung α-Indifulvin, Indiglucin und Ameisensäure: $C^{52}NH^{31}O^{34} + 5\,HO = C^{22}NH^{10}O^{3} + 2\,C^{12}H^{10}O^{12} + 3\,C^{2}H^{2}O^{4}$.

c. Bildung von β-Indifulvin, Indiglucin, Ameisen- und Kohlensäure: $2C^{52}NH^{31}O^{34} + 7\,HO = C^{44}N^{2}H^{19}O^{3} + 4\,C^{12}H^{10}O^{12} + 5C^{2}H^{2}O^{4} + 2\,CO^{2}$.

d. Bildung von Indihumin, Indiglucin, Metacet- und Kohlensäure: $C^{52}NH^{31}O^{34} + 4\,HO = C^{20}NH^{9}O^{6} + 2\,C^{12}H^{10}O^{12} + C^{6}H^{6}O^{4} + 2\,CO^{2}$.

e. Bildung von Indifuscon, Indiglucin, Essigsäure und Kohlensäure: $C^{52}NH^{31}O^{34} + 3\,HO = C^{22}NH^{10}O^{5} + 2\,C^{12}H^{10}O^{12} + C^{4}H^{4}O^{4} + 2CO^{2}$.

f. Bildung von Indiretin, Indiglucin, Kohlensäure und Wasser: $C^{52}NH^{31}O^{34} = C^{36}NH^{17}O^{10} + C^{12}H^{10}O^{12} + 4\,CO^{2} + 4\,HO$.

Verbindungen. Löst sich in *Wasser* mit gelber Farbe.

Mit Bleioxyd. — Bleizucker fällt weingeistiges Indican schwefelgelb, mehr noch auf Zusatz von Ammoniak. Wässriges Indican wird erst durch ammoniakalischen Bleizucker gefällt. — Versetzt man weingeistiges Indican mit wenig weingeistigem Bleizucker, beseitigt den schmutzig-gelben Niederschlag und fügt zum Filtrat überschüssigen Bleizucker, so wird hellgelber Niederschlag erhalten, nach dem Auswaschen mit Weingeist, Trocknen im Vacuum und zuletzt im Wasserbade Bleisalz 1 und 2 darstellend. Die vom vorigen abfiltrirte Flüssigkeit scheidet auf Zusatz von etwas Ammoniak nochmals einen Niederschlag aus, der nach gleicher Behandlung die Zusammensetzung 3 und 4 zeigt. SCHUNCK.

	1.	2.	3.	4.
C	20,45	15,54	19,21	18,17
N	0,79	0,71	0,82	0,72
H	3,06	—	2,11	2,00
O	16,47	—	17,58	17,12
PbO	59,23	68,73	60,28	61,99
	100,00	100,00	100,00	100,00

Nach Abzug des Bleioxyds. a.		b.		Schunck. 1.	2.	3.	4.
52 C	49,60	52 C	48,22	50.15	49,69	48,36	47,80
N	2,22	N	2,16	1,93	2,27	2,06	1,89
31 H	4,92	33 H	5,10	5,05		5,31	5,26
34 O	43,26	36 O	44,52	42,87		44,27	45,05
$C^{52}NH^{31}O^{34}$	100,00	$C^{52}NH^{31}O^{34},2HO$	100,00	100,00		100,00	100,00

Indican löst sich in *Weingeist* und *Aether*.

Indicanin.

$$C^{40}NH^{23}O^{24} = C^{16}NH^{5}O^{2},2C^{12}H^{9}O^{11}.$$

Schunck. *Phil. Mag.* (4) 15, 183; Ausz. *J. pr. Chem.* 74, 99.

Entsteht neben Indiglucin bei Einwirkung von wässrigen Alkalien oder Barytwasser auf Indican. $C^{52}NH^{31}O^{34} + 2HO = C^{40}NH^{23}O^{24} + C^{12}H^{10}O^{12}$. Vergl. VII, 950.

Man lässt Indican mit Barytwasser vermischt stehen, fällt mit verdünnter Schwefelsäure, befreit das Filtrat mit kohlensaurem Bleioxyd von der überschüssigen Schwefelsäure, mit Hydrothion vom Blei und verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur im Luftstrom. Man löst den Rückstand in Weingeist, fällt aus der Lösung durch 2 Maass Aether Indiglucin und lässt das Filtrat freiwillig verdunsten. Häufig hält der Rückstand auch Zersetzungsproducte, vergl. VII, 950.

Gelber oder brauner, bitterer Syrup.

Bläht sich beim *Erhitzen* auf Platinblech stark auf und lässt Kohle. — Liefert bei der trocknen *Destillation* braunes Oel, in dem sich weisse Nadeln bilden. — Liefert beim Kochen mit *Säuren* Indiglucin und Indirubin, wenn unrein auch Indiretin und Indifuscin. Bildung des Indirubins: $C^{40}NH^{23}O^{24}+2HO=C^{16}NH^{5}O^{2}+2C^{12}H^{10}O^{12}$.

Entwickelt beim Kochen mit *Natronlauge* Ammoniak.

Indicanin-Bleioxyd. — Wässriges Indicanin fällt Bleizucker wenig; aus weingeistigem Indicanin scheidet weingeistiger Bleizucker reichlichen schwefelgelben Niederschlag, löslich in überschüssigem Bleizucker und fällbar durch Ammoniak.

	Bei 100°.		Schunck.
40 C	240	21,06	21,27
N	14	1,22	1,35
23 H	23	2,01	2,09
24 O	192	16,88	16,78
6 PbO	672	58,83	58,51
$C^{40}NH^{23}O^{24},6PbO$.	1139	100,00	100,00

Indicanin löst sich in *Weingeist* und *Aether*.

Anhang zu Indican und Indicanin.

1. *Indihumin.* $C^{20}NH^{9}O^{6}$. Vielleicht einerlei mit Indigbraun (VI, 419). — *Bildung und Darstellung des Indihumins und der folgenden Producte.* Man erhitzt Indican mit verdünnter Schwefelsäure, sammelt die sich ausscheidenden Flocken (bewahrt die abfliessende Lösung zur Darstellung von Indiglucin nach VII,736), wäscht sie mit kaltem Wasser und behandelt mit kalter, dann mit warmer verdünnter Natronlauge, wobei sich ein Theil löst, ein anderer Theil, α- und β-Indifulvin, Indirubin und Indigblau haltend, zurückbleibt. Man fällt die alkalische Lösung mit Salzsäure, sammelt und wäscht den Niederschlag und löst ihn in kochendem Ammoniak, wo *Indihumin* zurückbleibt, Indisfuscin und Indiretin in Lösung gehen. Die ammoniakalische Lösung, mit Essigsäure neutralisirt, lässt *Indifuscin* fallen, von dem weingeistiger Bleizucker noch mehr aus dem Filtrat fällt. Das noch gelöst gebliebene *Indiretin* wird durch Ammoniak in Verbindung mit Bleioxyd und mit Indifuscin verunreinigt ausgeschieden, es wird durch Behandeln des Niederschlages mit Essigsäure, dann mit heisser Salzsäure vom Blei getrennt und durch wiederholtes Auflösen in Weingeist, wo Indisfuscin zurückbleibt, gereinigt.

Das in verdünnter Natronlauge unlösliche Gemenge von α- und β-Indifulvin, Indirubin und Indigblau gibt an kochendem Weingeist alles mit Ausnahme des Indigblaus ab. Die purpurbraune weingeistige Lösung mit Ammoniak und weingeistigem Bleizucker versetzt, scheidet Reste von in Natronlauge löslichen Substanzen aus, die man beseitigt und worauf man durch Zusatz von überschüssiger Essigsäure, Abdestilliren des Weingeists und Verdünnen mit viel Wasser purpurfarbene Flocken erhält, die, mit verdünnter Natronlauge gereinigt, an wenig kalten Weingeist *Indifulvin* abgeben. Man kocht den Rückstand mit alkalischem Einfach-Chlorzinn, filtrirt heiss und setzt das Filtrat der Luft aus, wo sich ein purpurrother Absatz von *Indirubin* bildet. Dieses wäscht man mit Wasser und löst es in Weingeist. Der in alkalischer Zinnlösung unlösliche Theil ist ein Gemenge von Indirubin und Indifulvin.

Indihumin wird nur spärlich und nicht jedes Mal erhalten. — Braunes Pulver, das 62,86 Proc. C, 7,19 N, 4,71 H und 25,24 O hält, der Formel $C^{20}NH^{9}O^{6}$ (Rechnung 62,82 C, 7,33 N, 4,71 H; 25,14 O) entsprechend. — Verbrennt beim *Erhitzen* ohne zu schmelzen. — Löst sich in kochender *Salpetersäure* mit gelber Farbe und lässt beim Verdunsten orangegelben Rückstand. — Löst sich nicht in *Wasser* und *Weingeist*, in wässrigen *Alkalien* mit brauner Farbe, durch Säuren fällbar.

2. *Indifuscin und Indifuscon.* $C^{24}NH^{10}O^{9}$ und $C^{22}NH^{10}O^{5}$? Entsteht am reichlichsten, wenn Indican vorher mit Sauerstoff in Berührung war, vergl. Oxindicanin. Dem Indihumin ähnliches braunes Pulver. Hält 59,4 bis 67,5 Proc. C, 5,78 bis 7,12 N und 29,12 bis 20,03 O, daher ihm vielleicht bald die eine, bald die andere der obigen Formeln zukommt. — Gibt beim *Erhitzen* Dämpfe mit Geruch nach brennendem Torf und öliges Destillat. *Verbrennt* ohne zu schmelzen. Färbt *Chromsäure* grün, liefert mit kochender *Salpetersäure* Oxalsäure und Pikrinsäure. Löst sich in *Vitriolöl* mit brauner Farbe und entwickelt beim Erhitzen schweflige Säure. — Löst sich nicht in kochendem *Wasser*, leicht in weingeistigem *Ammoniak*, durch Säuren in braunen Flocken fällbar; in wässrigen reinen und kohlensauren *Alkalien*, durch *Metallsalze* fällbar. Löst sich wenig in kochendem *Weingeist.*

3. *Indifulvin.* Wurde von verschiedener Zusammensetzung als α- ($C^{22}NH^{10}O^{3}$) und β-Indifulvin ($C^{44}N^{2}H^{19}O^{5}$) erhalten. Sprödes, zerreibliches, rothgelbes Harz, das ein Mal als α-Indifulvin 73,40 Proc. C, 8,12 N, 5,39 H und 13,09 O hielt. (Rechnung: 73,33 C, 7,77 N, 5,55 H und 13,35 O), ein 2. Mal als β-Indifulvin 78,32 Proc. C, 8,56 N, 5,81 H und 7,31 O (Rechnung: 78,80 C, 8,35 N, 5,67 H und 7,18 O). — Schmilzt beim Erhitzen, *brennt* mit Flamme und lässt Kohle. Liefert beim *Erhitzen* im Glasrohr starkriechenden Dampf, der sich zum braunen, krystallisch erstarrenden Oel verdichtet. Löst sich in *Vitriolöl* mit

grünbrauner Farbe und verkohlt beim Erhitzen. Wird durch gewöhnliche *Salpetersäure* auch beim Kochen wenig angegriffen; löst sich in rauchender Salpetersäure, durch Wasser in orangefarbenen Flocken fällbar. Beim Erhitzen und Verdunsten bleiben gelbes Harz und in Wasser lösliche Krystalle, verschieden von Oxalsäure. Wird durch *Chromsäure* langsam zersetzt. — Löst sich nicht in wässrigen *Alkalien*, auch nicht beim Kochen und Zusatz von Traubenzucker oder Einfach-Chlorzinn.

4. *Indiretin.* $C^{36}NH^{17}O^{10}$. Dunkelbraunes, glänzendes Harz, bei 100 bis 190° im Mittel 66,04 Proc. C, 3,83 N, 5,57 H und 24,56 O haltend (Rechnung 66,05 C, 4,28 H und 25,48 O). — Schmilzt auf Platinblech erhitzt, *brennt* mit gelber russender Flamme und lässt Kohle. Entwickelt bei der trocknen *Destillation* stark riechende Dämpfe und lässt Oel übergehen. Löst sich in *Vitriolöl* mit brauner Farbe und verkohlt beim Erhitzen. Bildet mit kochender *Salpetersäure* Harz und Pikrinsäure. — Löst sich leicht in wässrigen *Alkalien*, in *Ammoniak* mit brauner Farbe, durch *Baryt-*, *Kalk-* und *Silbersalze* fällbar. Wird aus weingeistiger Lösung durch *Bleizucker* und theilweis durch *essigsaures Kupferoxyd* gefällt.

5. *Indirubin.* $C^{16}NH^{5}O^{2}$. Mit Indigblau (VI, 407) isomer, vielleicht einerlei mit Indigroth (VI, 417). — Wird durch Zersetzung von Indican in kleiner Menge erhalten, reichlicher aus indischen Waidblättern, durch Eintauchen derselben in kochendes alkalisches Einfach-Chlorzinn, wo die Lösung beim Stehen an der Luft Indirubin absetzt. Dieses wird durch Auflösen in alkalischem Einfach-Chlorzinn und nach dem Wiederausscheiden durch Behandeln mit Aetznatron, Säuren und Wasser gereinigt und aus Weingeist umkrystallisirt. — Metallglänzende, lange purpurfarbene Nadeln, die in durchscheinendem Lichte roth erscheinen, sich beim Erhitzen in gelbrothen Dämpfen verflüchtigen und sublimiren. Im unreinen Zustande amorphes, braunrothes Pulver. Hält 72,78 Proc. C, 10,50 N, 4,16 H und 12,56 O, der Formel $C^{16}NH^{5}O^{2}$ entsprechend. — Löst sich in *Vitriolöl* mit Purpurfarbe, durch Wasser theilweis fällbar. — Wird durch kalte *Salpetersäure* mit Purpurfarbe gelöst, beim Erhitzen unter Bildung von Harz und Pikrinsäure zerlegt. Wird durch ein Gemenge von *chromsaurem Kali* und verdünnter Schwefelsäure auch beim Kochen wenig verändert. Bildet mit *Chlor* unter Wasser ein blaues, amorphes, in Weingeist lösliches Harz. Entwickelt beim Erhitzen mit *Natronkalk* Geruch nach Benzoë und alkalische Dämpfe, die sich theilweis zu Nadeln verdichten. — Löst sich nicht in wässrigen *Alkalien*, aber leicht auf Zusatz von *Einfach-Chlorzinn* oder *Traubenzucker*. Aus der gelben Lösung fällen Säuren schmutzig-gelbe Flocken, die an der Luft Purpurfarbe annehmen, und eingetauchte Baumwolle, die nachher der Luft ausgesetzt wird, dauerhaft purpurroth färben. Nicht fällbar durch ammoniakalischen *Bleizucker* aus weingeistiger Lösung. Färbt in schwefelsaurer Lösung Wolle, Baumwolle und Seide schön purpurroth. SCHUNCK.

Glucoside, deren Paarling 18 At. Kohle hält.

Phloretin.

$$C^{30}H^{14}O^{10} = C^{18}H^{8}O^{4}, C^{12}H^{6}O^{6}.$$

STASS. *Ann. Chim. Phys.* 69, 367; *Ann. Pharm.* 30, 200.
G. ROSER. *Ann. Pharm.* 84, 178; *Pharm. Centr.* 1850, 778; *Compt. chim.* 1850, 306.
H. HLASIWETZ. *Wien. Acad. Ber.* 17, 382; *J. pr. Chem.* 67, 105; *Ann. Pharm.* 96, 118.

Bildung. Vergl. VII, 776.

Darstellung. Man löst Phlorizin in verdünnter Schwefelsäure (Salzsäure, Kleesäure oder einer anderen Säure) und erhitzt längere

Zeit auf 90°, wo sich Phloretin als krystallisches Pulver absetzt. Dieses wird durch Auswaschen und Umkrystallisiren gereinigt. STASS. Die vollständige Zersetzung des Phlorizins erfordert mehrtägiges Digeriren im Wasserbade. ROSER.

Eigenschaften. Krystallische weisse Blättchen von süssem Geschmack. Verliert bei 160° kein Wasser, schmilzt bei 180° und zersetzt sich in höherer Temperatur. STASS.

			STASS.	ROSER. Mittel.
30 C	180	65,69	64,73	65,19
14 H	14	5,11	5,33	5,26
10 O	80	29,20	29,94	29,55
$C^{30}H^{14}O^{10}$	274	100,00	100,00	100,00.

So nach STRECKER (*Ann. Pharm* 74, 184). STASS gab die Formel $C^{24}H^{11}O^{8}$, MARCHAND $C^{31}H^{26}O^{17}$, LIEBIG $C^{30}H^{15}O^{10}$. STRECKER stützte sich bei Berechnung der obigen Formel auf ROSER's Versuche (VII, 961).

Zersetzungen. 1. Wird zerriebenes Phloretin unter Aether mit *Brom* behandelt, so bildet sich ein Gemenge von dreifach- und vierfach-gebromten Phloretin, das durch nochmalige Behandlung mit Brom in Quadribromphloretin übergeführt wird. SCHMIDT u. HESSE (*Ann. Pharm.* 119, 103).

Ueberschüssiges Brom zerlegt Phloretin beim Erwärmen zu einer knetbaren Masse, die an kochendes Wasser einen Theil abgibt. Aus der wässrigen Lösung scheiden sich beim Erkalten: a. Weisse verfilzte Nadeln, die zwischen 97 und 104° schmelzen, beim Erkalten krystallisch erstarren, bei 90° 2,8 Proc. Wasser verlieren und dann 31,1 Proc. C und 2,3 H halten; b. Blassröthliche Nadeln, die 9,5 Proc. Wasser, nach Entfernung desselben bei 95° 24,4 Proc. C und 1,7 H halten, beide in Ammoniakwasser mit brauner, an der Luft purpurviolett, endlich wieder braun werdenden Farbe löslich. Werden die Krystalle a und b nochmals mit Bromwasser behandelt, das Gemisch zur Entfernung überschüssigen Broms erwärmt, so wird beim Erkalten erstarrende Masse erhalten, die 21,1 Proc. C und 1,2 H hält. Hiernach betrachten SCHMIDT u. HESSE a, b und die aus beiden erhaltene Masse als ein Gemenge von Mono- und Tribromphloroglucin (VII, 530). SCHMIDT u. HESSE (*Ann. Pharm.* 119, 103).

Durch chlorsaures Kali und Salzsäure wird Phloretin in ein gelbes, in Weingeist lösliches Harz verwandelt, ohne dass Chloranil (V, 667) entsteht. HOFMANN (*Ann. Pharm.* 52, 65).

2. Durch *Chromsäure* wird Phloretin in Ameisensäure und Kohlensäure verwandelt. STASS. — 3. Verdünnte kalte *Salpetersäure* löst Phloretin und zerstört es bei längerer Einwirkung. Concentrirte Salpetersäure zerstört es augenblicklich unter Freiwerden von Kohlensäure und Stickoxydgas, Bildung von Oxalsäure und einer dunkelrothen Materie. Letztere nach dem Waschen mit Wasser in wässrigem Alkali gelöst und durch Säuren gefällt, stellt STASS' Phloretinsäure (verschieden von HLASIWETZ' Phloretinsäure, VI, 661) dar, ein flohfarbenes, sammtartiges, unkrystallisirbares Pulver, das im Mittel 54,6 Proc. O, 3,76 H, 5,8 N und 35,84 O hält. Dieses zersetzt sich bei 150° unter Entwicklung von Stickoxydgas, wird durch fortgesetztes Kochen mit conc. Salpetersäure in Kleesäure und eine Spur bitterer Materie verwandelt, löst sich in Vitriolöl mit blutrother Farbe, auch in Alkalien, nicht in Wasser und verdünnten Säuren, aber in Weingeist und Holzgeist. STASS. MULDER (*J. pr. Chem.* 32, 330) hält diesen Körper für ammoniakhaltige Quell-

satzsäure, STASS gab die Formel $C^{24}NH^{10}O^{12}$, LIEBIG $C^{30}NH^{12}O^{15}$ oder $C^{24}NH^{9}O^{12}$. WELTZIEN (*Org. Verb.* Braunschw. 1860, 492) hält ihn für Nitrophloretin, $C^{30}XH^{13}O^{10}$. — 4. Beim Kochen und Eindampfen mit conc. *Kalilauge* zerfällt Phloretin in Phloretinsäure (VI, 661) und Phloroglucin (VII, 528), HLASIWETZ. — 5. Durch *tartersaures Kupferoxydkali* wird Phloretin nicht zersetzt. ROSER.

Verbindungen. Phloretin löst fast gar nicht in kaltem, sehr wenig in kochendem *Wasser.* Es löst sich in conc. *Säuren* ohne Zersetzung. STASS.

Verschluckt *Ammoniakgas*, erwärmt sich, schmilzt und nimmt ohne Wasser abzugeben 13,5 bis 14,18 Proc. seines Gewichts an Ammoniak auf (3 At. = 15,33 Proc. NH^3). Nach dem Sättigen erstarrt die Verbindung amorph. — Aus der beim Uebergiessen von Phloretin mit conc. Ammoniakwasser entstehenden Lösung scheiden sich nach einigen Augenblicken kleine gelbe glänzende Körner, die an freier Luft oder beim Erhitzen der wässrigen Lösung Ammoniak verlieren und Metallsalze fällen. STASS.

Phloretin löst sich in wässrigen *Alkalien* bei Luftabschluss ohne Veränderung. Bei Luftzutritt wird Sauerstoff aufgenommen und ein orangefarbener Körper gebildet, wohl derselbe, den alkalische Phlorizinlösungen an der Luft bilden. Die Lösungen schmecken süss. STASS.

Phloretin-Bleioxyd. — Phloretin verliert beim Erhitzen mit Bleioxyd kein Wasser. — Man fällt überschüssiges Phloretin - Ammoniak mit Bleiessig und trocknet den Niederschlag bei 140° im Luftstrom. STASS.

			STASS.
30 C	180	22,69	20,08
14 H	14	1,76	1,69
10 O	80	10,09	9,93
5 PbO	519,0	65,46	68,30
$C^{30}H^{14}O^{10},5PbO$	793,0	100,00	100,00

Phloretin-Silberoxyd. — Aus wässrigem Phloretin-Ammoniak fällt salpetersaures Silberoxyd einen Niederschlag, der nach dem Waschen und Trocknen bei Lichtabschluss 26,6 Proc. Silberoxyd und 73,4 Proc. Phloretin hält, aber leicht zersetzbar ist. STASS.

Phloretin löst sich in heisser conc. *Essigsäure* nach jedem Verhältniss, beim Erkalten in glänzenden Krystallkörnern anschliessend. — Es löst sich leicht in *Holzgeist* und *Weingeist*, kaum in kaltem und wenig in kochendem Aether. STASS.

Alphaphloretin.

$C^{66}H^{32}O^{28} = C^{18}H^{8}O^{4},4C^{12}H^{6}O^{6}$.

HLASIWETZ. *Ann. Pharm.* 119, 199.

Von HLASIWETZ nicht benannt. — Gehört zu den Tetrasacchariden BERTHELOTS. VII, 751.

Ein Gemenge von Phloretinsäure (VI, 661) und trocknem Phloroglucin (VII, 528) schmilzt beim Erhitzen auf 130° im Luftbade unter Ausscheidung von Wasser zusammen. 6 Stunden auf 160 bis 180° erhalten, scheidet es krümliche Masse aus und wird endlich völlig fest. Man kocht die braune Masse mit Wasser aus, wo sie sich langsam löst und noch vor völligem Erkalten des Filtrats Krystallschuppen ausscheidet, die man durch Waschen mit warmen Wasser und Umkrystallisiren aus kochendem mit Hülfe von Thierkohle reinigt.

Fast farblose, mikroskopische Blättchen von herbem, hintennach süsslichem Geschmack. Neutral. Unveränderlich bei 150°. — Färbt wässriges *Anderthalb-Chloreisen* violett.

			HLASIWETZ.
66 C	396	60,73	60,06
32 H	32	4,91	4,99
28 O	224	34,36	34,95
$C^{66}H^{32}O^{28}$	652	100,00	100,00

Quadribromphloretin.

$C^{30}Br^{4}H^{10}O^{10} = C^{18}BrH^{7}O^{4}, C^{12}Br^{3}H^{3}O^{6}$?

O. SCHMIDT u. HESSE. *Ann. Pharm.* 119, 103.

Bildung und Darstellung. 1. Uebergiesst man fein zerriebenes Phloretin mit Aether und tropft zu dem kalt gehaltenen Gemenge Brom, so wird dasselbe unter Freiwerden von Wärme verschluckt und in ein Gemenge von 3fach und 4fach gebromtem Phloretin verwandelt, das nach Entfernung des Aethers und des gebildeten Hydrobroms durch nochmaliges Behandeln mit Brom bei schwacher Wärme völlig in Quadribromphloretin übergeführt wird. Man kocht das Product mit Wasser aus, löst den Rückstand in kochendem Weingeist, fällt mit Wasser und reinigt den blassgelben, krystallischen Niederschlag durch Auskochen mit schwachem Weingeist und Umkrystallisiren aus kochendem. — 2. Aus Phlorizin wird, wenn man es unter Aether mit Brom behandelt, ebenfalls Quadribromphloretin erhalten, während zugleich ein Gemenge von einfach und mehrfach gebromtem Phloroglucin entsteht.

Eigenschaften. Blassgelbe, kleine Nadeln, die bis 100° nicht an Gewicht verlieren und, durch Thierkohle entfärbt, bald wieder gelb werden.

	Krystalle.		SCHMIDT u. HESSE. Mittel.
30 C	180	30,51	30,35
4 Br	320	54,23	54,00
10 H	10	1,69	1,95
10 O	80	13,57	13,70
$C^{30}Br^4H^{10}O^{10}$	590	100,00	100,00

Schmilzt zwischen 205 und 210°, färbt sich dabei dunkelroth und zersetzt sich unter Schäumen. — Löst sich in wässrigem *Ammoniak* und *Natron* mit gelber Farbe, die ammoniakalische Lösung färbt sich nach einiger Zeit braun. Färbt sich in kochendem *Kalkwasser* violett, unter Bildung einer violetten amorphen Substanz.

Löst sich nicht in kochendem *Wasser*, wenig in kochendem *Weingeist*, leicht in *Aether*.

Phlorizin.

$$C^{42}H^{24}O^{20} = C^{12}H^{10}O^{10}, C^{30}H^{14}O^{10}.$$

L. DE KONINCK. *Memoire sur le phloridzin.* Louvain 1836; Ausz. *Ann. Pharm.* 15, 75 und 258; *J. pr. Chem.* 8, 88.
STASS. *Ann. Chim. Phys.* 69, 367; *Ann. Pharm.* 30, 192; *J. pr. Chem.* 17, 273.
MULDER. *J. pr. Chem.* 17, 299 und 304; 18, 256; 32, 330.
G. ROSER. *Ann. Pharm.* 74, 178; *Compt. chim.* 1850, 306; *Pharm. Centr.* 1850, 778.

Auch *Phlorrhizin* oder *Phloridzin*, von φλοιός, Rinde und ῥίζα, Wurzel. — Von DE KONINCK u. STASS 1835 entdeckt.

Vorkommen. In der Wurzelrinde des Apfel-, Birn-, Kirsch- und Pflaumenbaums, weniger reichlich in der Rinde des Stammes und der Zweige. DE KONINCK. In der Rinde des Vogelkirschbaums. BOULLIER (*J. Chim. méd.* 17, 520). Auch in den Blättern des Apfelbaums, DIEHL (*Jahrb. pr. Pharm.* 2, 140), aber nicht in der Rinde des Mandel-, Pfirsich, Apricosen- und Nussbaums. DE KONINCK. In der Wurzelrinde des rothen Johannisbeerstrauchs fand ENZ (*Pharm. Viertelj.* 3, 9) einen bitteren Extractivstoff, nach WITTSTEIN muthmasslich mit Phlorizin übereinstimmend. — Auch alte, nicht mehr fruchttragende Apfelbäume enthalten Phlorizin, aber die Wurzelrinden von länger abgestorbenen Bäumen halten nur wenig, die von theilweis vermoderten keins mehr. DIEHL (*Jahrb. pr. Pharm.* 2, 143). Die im Januar gesammelte Wurzelrinde hält mehr als die im Februar oder im Frühjahr gesammelte, wo der Saft das Phlorizin aus der Wurzel in die Blätter zu führen scheint. DIEHL (*Repert.* 66, 225). Aus trockner Wurzelrinde lässt sich kein oder nur sehr wenig Phlorizin erhalten. DE KONINCK.

Darstellung. Am besten aus der Wurzelrinde des Apfelbaums, die weniger Farbstoff als die der übrigen Bäume hält. 1. Man kocht die frische Rinde (die sich beim Liegen an der Luft röthen würde und daher nach dem Abschälen sogleich in Wasser zu legen ist) zwei Mal mit so viel Wasser aus, dass sie bedeckt ist, decanthirt und stellt den Absud 24 bis 36 Stunden in die Ruhe, wo sich Phlorizin in Krystallen absetzt. Die Mutterlaugen liefern noch mehr, aber unreineres. DE KONINCK kocht 4 bis 5, dann zum 2. Male 1 bis 2 Stunden, nach BOULLIER (*J. Chim. méd.* 13, 184 und 366) genügt ½stündiges Kochen, längeres Kochen liefert weniger reines Phlorizin. —

Aus den Apfelblättern ist das Phlorizin erst nach dem Ausfällen des Absuds mit Weingeist zu gewinnen, wodurch Gummi und aepfelsaurer Kalk niederfallen. DIEHL.

2. Man übergiesst die frische Wurzelrinde mit schwachem Weingeist, erwärmt 7 bis 8 Stunden auf 50 bis 60°, decanthirt, behandelt den Rückstand noch 2 Mal mit Weingeist, unterwirft sämmtliche Tincturen der Destillation und erkältet den Rückstand, wo Phlorizin krystallisirt. DE KONINCK.

Reinigung. Durch Umkrystallisiren mit Hülfe von Thierkohle; oder man löst nach ROSER in heissem Wasser, kocht unter Zusatz von etwas Leim, wo sich die meisten fremden Körper als zähe braune Masse an die Wände festsetzen, versetzt die abgegossene Flüssigkeit mit etwas Alaun und neutralisirt mit Kalk, wo der Rest der fremdartigen Substanzen mit der Alaunerde niederfällt und fast farblose Krystalle erhalten werden. Diese sind durch Zusatz einiger Tropfen Bleiessig völlig zu reinigen und aus schwach essigsaurem Wasser umzukrystallisiren. — Durch Chlor lässt sich unreines Phlorizin leicht entfärben. WEIGAND (*Jahrb. pr. Pharm.* 1, 88.)

Frische Wurzelrinde des Apfelbaumes liefert nach 1. 3 Proc., nach 2. 5 Proc. Phlorizin. DE KONINCK. DIEHL erhielt nach 1 aus Wurzelrinde eines sehr alten Baumes 1,4 Proc., aus Apfelblättern etwa $^{8}/_{10}$ Proc.

Eigenschaften. Das krystallisirte Phlorizin verwandelt sich bei 100° unter Wasserverlust in wasserfreies Phlorizin, das bei 108°, DE KONINCK, bei 106, vollständig bei 109, STASS, zum farblosen Harz schmilzt, bei weiterem Erhitzen auf 130° wieder hart wie arabisches Gummi wird. Es schmilzt dann von Neuem bei 158 bis 160° und erleidet auch bei 185° keinen Gewichtsverlust. STASS. Bei 106 geschmolzenes und bei 130° erstarrtes Phlorizin krystallisirt nach dem Auflösen in Wasser unverändert; bei 160° geschmolzenes liefert mit Säuren und Bleioxyd noch die Zersetzungsproducte des Phlorizins, aber löst sich weniger leicht in Wasser und scheidet sich aus den Lösungen ohne krystallische Form. Erst durch freiwilliges Verdunsten oder Kochen der Lösungen wird es wieder krystallisirt erhalten. STASS. Aehnliches fand DE KONINCK. — Zieht nach dem Entwässern an feuchter Luft kein Wasser an. DE KONINCK. Schmeckt süsslich, dann bitter, zuletzt herbe, DE KONINCK, anfangs reizend süsslich, dann anhaltend, jedoch nicht heftig bitter und kaum merklich, GEIGER, nicht adstringirend. BUCHNER. Schmeckt undeutlich bitter, dann süss. STASS. Geruchlos. Neutral. — Molecularrotationsvermögen links, [α]r für krystallisirtes Phlorizin = 39,98°. BOUCHARDAT (*Compt. rend.* 18, 299). Vergl. auch WILHELMY (*Lieb. Kopp* 1850, 176).

	Getrocknet.		PETERSEN.	ERDMANN.	ERDMANN u. MARCHAND.
42 C	252	57,79	56,15	56,90	56,31
24 H	24	5,51	5,81	5,89	5,61
20 O	160	36,70	38,04	37,21	38,08
$C^{42}H^{24}O^{20}$	436	100,00	100,00	100,00	100,00

Marchand.		Mulder.	Stass.
Früher.	Später.	Mittel.	Bei 100 bis 160°.
56,37	56,89	56,68	57,47
5,55	5,88	5,74	5,67
38,08	37,23	37,58	36,86
100,00	100,00	100,00	100,00

Frühere Formeln: $C^8H^6O^4$, Petersen (*Ann. Pharm.* 15, 178); $C^{16}H^9O^7$, Erdmann (*J. pr. Chem.* 8, 100); $C^{28}H^{17}O^{14}$, Erdmann u. Marchand (*J. pr. Chem.* 15, 305); $C^{12}H^7O^6$, Marchand (*J. pr. Chem.* 16, 357); $C^{21}H^{13}O^{10}$, Mulder (*J. pr. Chem.* 17, 299) und Marchand (*J. pr. Chem.* 17, 308); $C^{32}H^{18}O^{10}$, Stass; $C^{42}H^{25}O^{20}$, Liebig (*Ann. Pharm.* 30, 217), Berzelius (*Jahresb.* 19, 535), Roser, von letzterer unterscheidet sich die jetzt allgemein angenommene Formel Strecker's (*Ann. Pharm.* 74, 184) nur durch Mindergehalt von 1 At. Wasserstoff.

Zersetzungen. 1. Durch Erhitzen auf 160° geschmolzenes Phlorizin geräth bei 200° in lebhaftes Kochen, verwandelt sich unter Wasserabgabe in einen dunkelrothen Körper und zersetzt sich bei etwa 350° vollständig. Dabei verliert krystallisirtes Phlorizin im Ganzen 15,3 Proc. Wasser. Stass. (8 At. = 15,25 Proc. HO). — Phlorizin kocht bei 177°, zersetzt sich bei 197° und liefert dabei wenig Benzoesäure (? *Gm.*), Brenzessiggeist, Kohlensäure und ein braunes schweres Oel. de Koninck.

Der beim Erhitzen auf 235° unter Verlust von 16,3 bis 16,5 Proc. Wasser (vom kryst. Phlorizin) entstehende Körper ist Mulder's *Rufin* oder *Rutilin*, nach ihm dem durch Vitriolöl aus Phlorizin erzeugten Product und den unter gleichen Umständen aus Salicin (VII, 862) entstehenden Körpern verwandt und von ihnen nur durch Wassergehalt unterschieden. — Erhitzt man Phlorizin auf 190° im Oelbade, so beginnt durch Entweichen von Wasserdampf Aufbrausen, nach ½ Stunde ist der Rückstand zum schönen rothen Harz, Mulder's *Rufin* geworden, das spröde, zerreiblich, in Weingeist mit dunkler Orangefarbe, nicht in Aether löslich ist. Dieses wird durch kochendes Wasser gelöst und entfärbt, beim Erkalten der Lösung entsteht milchige Trübung. Es löst sich nicht in Salzsäure, in warmer Salpetersäure unter Zersetzung, in Vitriolöl, indem sich Mulder's Rufinschwefelsäure (vergl. unten) bildet, die durch Wasser entfärbt wird, aber mit Kalk ein rothes lösliches Salz = $C^{14}H^7O^5$, CaO, $2SO^3$, erzeugt. Es wird von wässrigem Ammoniak und Kali mit schön rother Farbe aufgenommen und durch verdünnte Schwefelsäure gefällt. Dieses Rufin hält nach Mulder 64,18 Proc. C und 5,25 H, der Formel $C^{14}H^7O^5$ entsprechend; und ist nach ihm nach der Gleichung 2 $C^{21}H^{15}O^{12}$ (Mulder's Formel für kryst. Phlorizin) = 3 $C^{14}H^7O^5$ + 9 HO gebildet. Aus Mulder's Analysen (ob durch Druckfehler ?) berechnen sich 59,59 und 60,45 Proc. C, 5,24 H; die Formel $C^{42}H^{20}O^{16}$ erfordert 63 Proc. C, 5 H. Kr.

2. Wasserfreie *Schwefelsäure* färbt Phlorizin gelb, braun und verkohlt es, ohne schweflige Säure zu entwickeln. de Koninck. *Vitriolöl* zersetzt es unter Verkohlung und bildet eine rothe Lösung. de Koninck. Krystallirtes Phlorizin färbt sich beim Uebergiessen mit Vitriolöl gelb, worauf Wasser weissen Niederschlag erzeugt, Buchner; steigt die Temperatur auf 30°, so färbt sich das Gemisch roth, wird aber durch Wasser entfärbt. Bei 60 bis 70° mit Vitriolöl behandeltes Phlorizin verliert durch Zusatz von Wasser seine rothe Farbe nicht mehr und ist in *Rufin-* oder *Rutilinschwefelsäure* verwandelt. Mulder.

Neutralisirt man die durch Einwirken von Vitriolöl auf Phlorizin bei 30° erhaltene rothe Lösung nach dem Verdünnen mit Kreide, so fällt Weingeist aus dem rothbraunen Filtrat gallertartigen rufinschwefelsauren Kalk, der 29,01 Proc. C, 3,4 H, 30,41 SO^3 und 14,52 CaO hält, und dem aus Salicin bei ähnlicher Behandlung erhaltenen Salze gleicht. MULDER berechnet mehr Kohle, da er annimmt, dass Kohlensäure beim Kalk geblieben sei, und gibt die Formel 2 $(C^{14}H^7O^5)$ SO^3, 2 Aq. + 3 CaO, SO^3. Dasselbe Salz wird nach ihm durch Vitriolöl aus dem durch Erhitzen von Phlorizin gebildeten Rufin erhalten.

Verdünnte Schwefelsäure (Phosphorsäure, Hydriodsäure, Salzsäure oder Kleesäure) lösen Phlorizin in der Kälte ohne Veränderung. DE KONINCK. STASS. Einprocentige wässrige Schwefelsäure verändert binnen 48 Stunden das Rotationsvermögen der Lösung nicht. BOUCHARDAT. Beim Erhitzen auf 80 bis 90° trübt sich die Lösung und setzt krystallisches Phloretin (VII, 954) ab, während Traubenzucker gelöst bleibt. STASS. $C^{42}H^{24}O^{20} + 2HO = C^{30}H^{14}O^{10} + C^{12}H^{12}O^{12}$. STRECKER. Vergl. über den entstehenden Zucker VII, 776, unten.

Erhizt man 1 Gr. getrocknetes Phlorizin mit 20 Gr. Wasser und 50 Tropfen verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade, so ist nach 4 Tagen das Maximum des Zuckers gebildet, im Mittel 41,76 Proc. betragend, während 60,46 Proc. Phlorizin abgeschieden sind. ROSER (Rechnung 41,28 Proc. $C^{12}H^{12}O^{12}$, 62,84 Phlorizin.)

3. Concentrirte *Salpetersäure* entwickelt aus Phlorizin sogleich Salpetergas und Kohlensäure, erzeugt Kleesäure und eine dunkelrothe Materie, STASS' *Phloretinsäure* (VII, 955), die ungelöst bleibt. STASS. Es wird durch conc. Salpetersäure ein schwarzbraunes Harz erzeugt, das sich beim Erhitzen mit dunkelrother Farbe löst, bei weiterem Kochen unter Entfärbung und Entwicklung von Salpetergas verschwindet. PETERSEN. Verdünnte Salpetersäure löst Phlorizin anfangs ohne Veränderung mit blassgelber Farbe, über Nacht scheidet sich ein gelblicher Niederschlag ab. Ein Gemisch von wässrigem Phlorizin mit wenig verdünnter Salpetersäure bräunt sich langsam und scheidet dunkelbraune Gallerte ab. DE KONINCK. Nach BUCHNER (*Repert.* 66, 224) scheiden sich aus der Lösung von Phlorizin in Salpetersäure beim Stehen zarte Krystallnadeln, schwer im Wasser und Weingeist löslich und neutral nach dem Waschen.

4. Durch conc. *Salzsäure* wird Phlorizin in eine schmutzig rothe, amorphe Substanz verwandelt, ohne sich zu lösen. DE KONINCK.

5. Beim Zusammenreiben von Phlorizin mit $^1/_{10}$ *Iod* entsteht eine grauviolette Masse, aus der Wasser schwarze Flocken scheidet. VOGET (*N. Br. Arch.* 16, 155). — Uebergiesst man Phlorizin mit Aether und tropft *Brom* ein, so lange dasselbe noch entfärbt wird, so entsteht vollständige Lösung, die beim Verdunsten, Kochen des Rückstandes mit verdünnter Schwefelsäure (um Phlorizin zu zersetzen) und Umkrystallisiren Quadribromphloretin (VII, 957) liefert. SCHMIDT u. HESSE (*Ann. Pharm.* 119, 105). *Chlor*, Brom und Jod entwickeln aus trocknem Phlorizin Wärme und bilden ein braunes klebriges Harz, wässriges Chlor erzeugt in wässrigem Phlorizin gelben Niederschlag. DE KONINCK. — Beim Behandeln von Phlorizin mit *Chlorkalk* werden kohlensaurer Kalk und Harze, aber weder Chloranil, noch ein flüchtiges Oel oder Krystalle erhalten. STENHOUSE (*Ann. Pharm.* 55, 4). Wässriger Chlorkalk färbt wässriges Phlorizin hellgelb, nach einigen Tagen braun, ohne Fällung. DE KONINCK. Gegen *chlorsaures Kali* und *Salzsäure* verhält sich Phlorizin wie

Phloretin (VII, 965). Hofmann. Beim Destilliren mit *2fach-chromsaurem Kali* und *Schwefelsäure* wird kein der salicyligen Säure entsprechendes Oel (aber Ameisensäure, Strecker) erhalten. Mulder.

6. Mit *Ammoniak* gesättigtes Phlorizin färbt sich, in feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt, orangeroth, purpurroth und dunkelblau und ist nun in Phlorizeïn-Ammoniak (VII, 964) verwandelt. Bei längerem Einwirken der Luft und besonders des Sauerstoffgases wird der blaue Körper wieder zerstört und in eine braunrothe, bittere, wenig in Weingeist lösliche Materie verwandelt. Stass. Verdunstet man die braunrothe Lösung, löst wieder und fällt mit Bleizucker aus, so zeigt das fast farblose Filtrat die Reactionen des Zuckers und lässt nach dem Entfernen des Bleioxyds hygroskopische Masse von fadem Geschmack, die mit Geruch nach Zucker verbrennt. Hlasiwetz (*Ann. Pharm.* 119, 211.) — 7. Kochende *Kalilauge* von 45° B. erzeugt mit Phlorizin eine schwarze Säure, indem sie gleich einer Säure Traubenzucker bildet und diesen weiter zersetzt. — Die Auflösung des Phlorizins in verdünnten wässrigen Alkalien zieht an der Luft begierig Sauerstoff an, geht aus gelb in rothbraun über, verliert die anfangs alkalische Reaction und hält Kohlensäure, Essigsäure und einen rothbraunen Farbstoff gebildet. Stass. — 8. Beim Destilliren von Phlorizin mit *Kalk* werden dieselben Producte, wie bei der trocknen Destillation des Phlorizins, aber weder Benzoesäure noch Kohlensäure erhalten. de Koninck. — 9. Phlorizin reducirt *tartersaures Kupferoxydkali* nicht. Roser. Es gibt beim Vermischen mit Kupfervitriol und Kalilauge einen grünen Niederschlag, der durch überschüssiges Kali blau gefärbt wird, ohne sich zu lösen, beim Erhitzen grün and endlich braun wird. Lassaigne (*J. Chim. méd.* 18, 417). —

10. Durch *Emulsin* wird kein Zucker gebildet. Rochleder (*Wien. Acad. Ber.* 24, 32).

Verbindungen. — *Mit Wasser. Gewässertes Phlorizin.* — Weisse, seidenglänzende Nadeln, häufig strahlig vereinigt; wird bei langsamer Krystallisation aus verdünnten Lösungen in grösseren platten Nadeln von Perlglanz erhalten. de Koninck. Stass. Spec. Gew. 1,4298 bei 19°, de Koninck. Verliert bei 100° im Vacuum, rascher bei 110° Krystallwasser: 7 Proc. de Koninck, 6,82 Erdmann u. Marchand, 7,7 Marchand, 7,89 Mulder, 7,8 Proc. Stass (4 At. = 7,63 Proc. HO).

Krystallisirt.			Mulder. Mittel.	Marchand.	Stass. Mittel.	Roser.
42 C	252	53,39	52,53	52,75	53,24	53,35
28 H	28	5,93	6,08	6,32	6,12	6,17
24 O	192	40,68	41,39	40,93	40,64	39,88
$C^{42}H^{24}O^{20}+4Aq.$	472	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Krystallisirtes Phlorizin löst sich in 833 Th. *Wasser* von 22°; de Koninck, in 1016 Th. kaltem Wasser. Boullier. Es löst sich sehr reichlich in Wasser von 50° und nach allen Verhältnissen in kochendem. de Koninck. Zusatz von verdünnten Säuren vermehrt die Löslichkeit kaum. Boullier.

Mit Ammoniak. — Krystallisirtes Phlorizin verschluckt 10 bis 12 Proc. Ammoniakgas, indem es schmilzt und zur farblosen Masse erstarrt. Diese verändert sich nicht an trockner Luft, aber bildet an feuchter Luft Phlorizeïn-Ammoniak. STASS. — Phlorizin löst sich leicht in wässrigem Ammoniak, durch Säuren fällbar. DE KONINCK. Aus der durch 24stündiges Stehen gelbgewordenen Lösung lässt sich kein Phlorizin mehr abscheiden. BOULLIER.

Löst sich leicht in wässrigem *Kali* und *Natron*, die blassgelbe Lösung zersetzt sich bei abgehaltener Luft nicht und scheidet noch nach 8 Monaten mit Säuren Phlorizin ab. STASS.

Phlorizin-Baryt. — Man fällt in Holzgeist gelöstes Phlorizin mit in Holzgeist gelöstem Baryt, wäscht den Niederschlag mit Holzgeist, presst und trocknet bei abgehaltener Luft. Hält so noch etwas Holzgeist zurück und im Mittel 30,01 Proc. BaO, die organische Substanz zeigt die Zusammensetzung des getrockneten Phlorizins. STASS. ($2C^{42}H^{24}O^{20}$, 5BaO = 30,45 Proc. BaO).

Auch *Strontian* verbindet sich mit Phlorizin. STASS.

Phlorizin-Kalk. — Setzt man Phlorizin zu Kalkmilch, so löst sich der Kalk durch Vermittlung des Phlorizins auf. Beim Verdunsten der Lösung im Vacuum bleibt gelbe Krystallmasse, die im Mittel 15,03 Proc. Kalk hält. STASS. Also $C^{42}H^{24}O^{20}$,HO,3CaO, Rechnung 15,85 Proc. CaO. LIEBIG.

Phlorizin-Bleioxyd. — Wässriges Phlorizin wird nicht durch Bleizucker, aber durch Bleiessig gefällt. DE KONINCK. Aus einem auf 140° erhitzten Gemenge von Phlorizin mit Bleioxyd kann durch Hydrothion unverändertes Phlorizin ausgeschieden werden. MULDER. Giesst man in kochendes wässriges Phlorizin Bleiessig, so dass viel Phlorizin überschüssig bleibt, wäscht und trocknet den Niederschlag, so hält er 59 bis 60 Proc. PbO; aber bei niedrigeren Temperaturen werden zwischen 55 und 60 Proc. Bleioxyd haltende Niederschläge gebildet. Der blassgelbe Niederschlag hält selbst bei 140° im Vacuum oder im trocknen Luftstrom noch Wasser zurück, das erst bei 170° unter dunkelgelber Färbung völlig fortgeht, und bei 170° im Mittel 24,81 Proc. C, 2,13 H, 59,82 PbO und 13,24 O. STASS. MULDER fand 62,13 Proc. PbO.

Wässriges Phlorizin wird durch *Eisenvitriol* nicht verändert, es gibt mit *schwefelsaurem Eisenoxyd* gelbbraunen Niederschlag, mit salzsaurem Eisenoxyd entsteht dunkelbraunrothe Färbung ohne Niederschlag. DE KONINCK. Die Färbung verschwindet auf Zusatz von Ammoniak. MULDER. — Wässriger Phlorizinkalk löst *Kupferoxydhydrat.* STASS. — *Sublimat* und *salpetersaures Silberoxyd* verändern wässriges Phlorizin nicht. DE KONINCK.

Phlorizin löst sich bei jeder Temperatur leicht in *Holzgeist* und *Weingeist*, DE KONINCK, STASS; in 2 Th. kaltem Weingeist zur schäumenden Flüssigkeit. BOULLIER. Wasser fällt die weingeistige Lösung. Es löst sich sehr leicht in conc. *Essigsäure*, daraus durch Alkalien fällbar. DE KONINCK. — Löst sich sehr wenig in kaltem und kochendem *Aether*, aber leicht in *Aetherweingeist.* STASS. — Es wird durch *Leim* nicht aus der wässrigen Lösung gefällt. DE KONINCK.

Phlorizeïn.

$C^{42}N^2H^{30}O^{26}$?

STASS. *Ann. Chim. Phys.* 69, 393; *Ann. Pharm.* 30, 206.

Entsteht, wenn man die Verbindung von Phlorizin mit Ammoniak im feuchten Zustande der Luft darbietet, bis sie dunkelblau geworden ist. STASS. $C^{42}H^{24}O^{20}+2NH^3+6O=C^{42}N^2H^{30}O^{26}$ STRECKER. Da hier Wasser austreten müsste, so nimmt WELTZIEN (*Organ. Verbind.* Braunschw. 1860, 493) 4 At. Wasser im Phlorizeïn an. Das (VII, 962 angeführte) Verhalten des Phlorizin's gegen Ammoniak macht es zweifelhaft, ob Phlorizeïn noch das Radical des Traubenzuckers enthält. HLASIWETZ (*Ann. Pharm.* 119, 210). Vergl. auch das Verhalten von Phloroglucin gegen Ammoniak bei Luftzutritt (VII, 840), wo ähnlich gefärbte Körper auftreten.

Man stellt zu unterst eine Schale, die ein gelöstes Ammoniaksalz hält, darüber Schalen, deren Boden mit feuchtem Phlorizin leicht bedeckt ist, wirft in das Ammoniaksalz Kalistücke und stülpt eine Glasglocke darüber, deren Rand in Wasser taucht, so dass die innere Luft feucht erhalten wird; indem man täglich umrührt und Kalistücken zuträgt, lässt man 4 bis 5 Tage stehen, worauf das Phlorizin zum dicken, fast schwarzen Syrup zerflossen ist. Dieser enthält ausser Phlorizeïn unverändertes oder mit Ammoniak verbundenes Phlorizin und besonders an den Rändern der Schalen, durch zu weit vorgeschrittene Zersetzung gebildete, braunrothe bittere Materie, welche man sorgfältig abnimmt, da sie nachher nicht mehr abgeschieden werden kann. Man bringt den Rest zur Entfernung des überschüssigen Ammoniaks in's Vacuum über Vitriolöl, zertheilt in etwas Wasser und giesst in viel Weingeist, wodurch Phlorizin und ein extractartiger Körper gelöst und schön blauer Niederschlag abgeschieden wird. Letzteren wäscht man mit Weingeist, presst ihn zwischen Papier und kocht zur Entfernung alles Fremdartigen mit Weingeist aus. Das so erhaltene Phlorizeïn-Ammoniak in möglichst wenig Wasser gelöst und tropfenweise mit durch Essigsäure angesäuertem Weingeist versetzt (von dem ein Ueberschuss sorgfältigst zu vermeiden), scheidet Phlorizeïn ab, das man mit starkem Weingeist wäscht.

Eigenschaften. Fester, amorpher Körper, in Masse einem rothen Harze ähnlich, von glänzendem Bruch. In Splittern mit rother Farbe durchsichtig. Gleicht als Pulver dem Orceïn. Schmeckt schwach bitter. Nicht schmelzbar.

			STASS. Mittel.
42 C	252	48,65	48,3
2 N	28	5,40	5,2
30 H	30	5,79	5,7
26 O	208	40,16	40,8
$C^{42}N^2H^{30}O^{26}$	518	100,00	100,00

STASS gab die Formel $C^{64}N^2H^{45}O^{42}$, STRECKER (*Ann. Pharm.* 74, 187) die obige.

Zersetzungen. 1. Zersetzt sich beim *Erhitzen*, ohne zu schmelzen oder sich zu verflüchtigen. — 2. Wird durch *Chlor* augenblicklich zersetzt. — 3. Verliert in Berührung mit *Alkalien* und *Luft* seine rothe Farbe und wird in eine braune Materie verwandelt.

Löst sich in kochendem *Wasser* mit rother Farbe, weniger leicht in kaltem.

Phlorizeïn-Ammoniak. — Die oben erhaltene blaue Materie. — Löst man sie nach dem Auswaschen mit Weingeist in wenig Ammoniak und verdunstet unter einer Glocke neben Kalistücken, so bleibt die Verbindung als fester, amorpher, purpurblauer Körper mit kupfrigem Reflex zurück, von bitterem, ammoniakalischem Geschmack und unveränderlich an trockner Luft. — Entwickelt beim Erwärmen Ammoniak und Wasser. Wird durch Chlor sogleich entfärbt. Concentrirte Säuren, mit Ausnahme von Salpetersäure, lösen die Verbindung mit blutrother Farbe; Alkalien entwickeln aus den Lösungen Ammoniak, ohne die Farbe aufzuheben. Die leicht erfolgende, prächtigblaue Lösung in Wasser verliert beim Erwärmen Ammoniak und scheidet rothes Phlorizeïn ab, ebenso auf Zusatz von verdünnten Säuren. Sie wird durch Hydrothion, Hydrothion-Ammoniak oder Zinnoxydulkali sogleich entfärbt, aber bläut sich wieder an der Luft. — Hält 44,66 bis 45,45 Proc. C, 6,26 H, 6,50 N und Sauerstoff. — LIEBIG (*Ann. Pharm.* 30, 222) gab die Formel $C^{42}H^{29}N^{2}O^{26}$, $NH^{4}O$, die STRECKER's Formeln zufolge 1 At. Wasserstoff mehr erhalten müsste und dann (= $C^{42}N^{3}H^{34}O^{27}$) 46,32 Proc. C, 7,72 N, 6,25 H erfordern würde.

Alaunerdehydrat bläut sich in wässrigem Phlorizeïn-Ammoniak, entfärbt die Lösung und macht Ammoniak frei.

Phlorizeïn-Bleioxyd. — Aus der Ammoniakverbindung fällt Bleiessig einen Niederschlag, der nach dem Trocknen im Vacuum bei 135° im Mittel 30,71 Proc. Bleioxyd hält, STASS; nach STRECKER der Formel $C^{42}N^{2}H^{26}O^{24}$,2PbO (Rechnung 30,9 Proc. PbO) entsprechend.

Wässriges Phlorizeïn-Ammoniak fällt *Zink- und Eisensalze.*

Phlorizeïn-Silberoxyd. — Wird aus der Ammoniakverbindung durch salpetersaures Silberoxyd als blauer Niederschlag gefällt, der durch Waschen mit Wasser zerlegt wird und, nach dem Auspressen bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, pechschwarz erscheint. So enthält er 36,89 bis 37,57 Proc. C, 3,9 bis 4,4 H, 4,25 N und 21,66 bis 22,75 Ag STASS.

Phlorizeïn färbt *Holzgeist*, *Weingeist* und *Aether* kaum. STASS.

Aesculin.

$$C^{42}H^{24}O^{26} = C^{18}H^{4}O^{6},2C^{12}H^{10}O^{10}.$$

MINOR (1831). *Br. Arch.* 38, 130; *Berz. Jahresber.* 12, 274.
KALBRUNER. *Repert.* 44, 211.
J. B. TROMMSDORFF. *Ann. Pharm.* 14, 189; *Berz. Jahresber.* 16, 283.
H. TROMMSDORFF. *Ann. Pharm.* 14, 205.
ROCHLEDER u. SCHWARZ. *Wien. Acad. Ber.* 10, 70; *Ann. Pharm.* 87, 186, *J. pr. Chem.* 59, 193; *Ausz. Pharm. Centr.* 1853, 305; *N. J. Pharm.* 23, 474; *N. Ann. Chim. Phys.* 38, 373; *Chem. Gaz.* 1853, 301. — *Wien. Acad. Ber.*

11, 334; *J. pr. Chem*, 60, 291; Ausz. *Ann. Pharm.* 88, 356; *Pharm. Centr.* 1853, 728.

ZWENGER. *Ann. Pharm.* 90, 63; *Pharm. Centr.* 1854, 489; *J. pr. Chem.* 62, 282; *Chem. Gaz.* 1854, 301.

ROCHLEDER. *Wien. Acad. Ber.* 13, 169; *J. pr. Chem.* 64, 29; *Pharm. Centr.* 1854, 722. — *Wien. Acad. Ber.* 16, 1; *J. pr. Chem.* 66, 208. — *Wien. Acad. Ber.* 20, 351; *J. pr. Chem.* 69, 211; *Chem. Centr.* 1856, 869. — *Wien. Acad. Ber.* 23, 1; *J. pr. Chem.* 71, 414; *Chem. Centr.* 1857, 358; — *Wien. Acad. Ber.* 24, 32.

Schillerstoff, RAAB; *Bicolorin*, MARTIUS; *Polychrom*, KASTNER. *Esculine.* — FRISCHMANN (*Crell. chem. J.* 5, 5) bemerkte, dass Aufguss von Rosskastanienrinde schillert, REMMLER (*Taschenb.* 1785, 124) versuchte den Schillerstoff zu isoliren, er scheint bereits ziemlich reines Aesculin erhalten zu haben. Später wurde Aesculin für eine Salzbasis angesehen, oder seine Eigenthümlichkeit bezweifelt, bis es RAAB (*Kastn. Arch.* 10,121) aufs Neue entdeckte, MINOR im reinen Zustande erhielt. — Ueber FREMY's *Acide esculique* vergl. VII, 521.

Vorkommen. In der Rosskastanienrinde von *Aesculus Hippocastanum* (VIII, 25). Im März vor Aufbruch der Knospen ist die Rinde am reichsten an Aesculin. JONAS. — In *Tamarix gallica* (VIII, 35), besonders in den frischen Blüthen. LANDERER. (*Repert.* 33, 377; 84, 72). Ob das am Aufguss des Giesholzes von LOESEKE (*Mat. med.* 162), des blauen Brasilienholzes von FRISCHMANN, des rothen Sandelholzes und Quassiaholzes von NOLDE (*Crell. chem. J.* 5, 5) bemerkte Schillern von Gehalt an Aesculin herrührt, ist nicht untersucht. Das gleiche gilt vom Schillerstoff, der sich nach BRANDES (*Br. Arch.* 38, 130) in der Angelicawurzel und im *Semen Stramonii*, nach RICHTER (*J. pr. Chem.* 11, 30) in der *Radix Belladonnae* findet. — Die schillernde Substanz der Rinde von *Fraxinus ornus* (VIII, 48) scheint Fraxin zu sein.

Darstellung. 1. Man digerirt 10 Pfd. gepulverte Rosskastanienrinde mit der 6fachen Menge Weingeist von 80 Proc., kocht auf, filtrirt heiss und behandelt den Rückstand nochmals mit halb so viel Weingeist. Nachdem von den Tincturen $^7/_8$ des Weingeists abdestillirt worden, überlässt man den Rückstand einige Wochen in einer offenen Schale sich selbst, wo sich unreines Aesculin absetzt. Dieses wird durch eiskaltes Wasser von anhängenden färbenden und pulvrigen Theilen und der extractartigen Masse befreit, wiederholt in der kleinsten Menge ätherhaltigen Weingeists gelöst, woraus es sich beim Erkalten ausscheidet, und zwischen Fliesspapier gepresst. Man wiederholt diese Reinigung so oft, bis das Aesculin schneeweiss geworden ist und beim Verbrennen keine Spur Asche lässt. — Alle hierbei abfallenden Flüssigkeiten, sowie die durch Auswaschen des Papiers erhaltenen Waschwässer werden mit Leim- oder Hausenblaselösung gefällt. Man knetet den gerbstoffhaltigen Niederschlag wiederholt mit heissem Weingeist und engt die erhaltenen Flüssigkeiten ein, wo nochmals Aesculin krystallisirt. So liefert 1 Pfd. Rinde 3 Drachmen Aesculin. TROMMSDORFF. Aehnlich verfuhr schon KALBRUNER.

2. Man erschöpft zerkleinerte Rosskastanienrinde mit kaltem (kochendem, ROCHLEDER u. SCHWARZ) Wasser, fällt das Infusum mit Bleizucker, befreit das Filtrat mit Hydrothion von Blei, verdunstet es in mässiger Wärme zum Syrup und stellt diesen mehrere Tage in die Ruhe, wo er zur braunen, mit weissen Körnern durchmengten Masse erstarrt. Diese wäscht man mit kaltem Wasser und sammelt die weissen Körner auf dem Filter. MINOR. So verfahren auch ROCHLEDER u. SCHWARZ, die dann noch 3 bis 4 Mal aus schwachem kochenden Weingeist und ebenso oft aus Wasser umkrystallisiren, endlich mit

kaltem Wasser waschen, bis $^1/_3$ der Krystalle gelöst ist, wo reines Aesculin ungelöst bleibt.

3. Man fällt den Absud von Rosskastanienrinde mit Alaunlösung und etwas überschüssigem Ammoniak, entfernt den rehfarbenen Niederschlag und verdunstet das blass-weingelbe Filtrat zuletzt im Wasserbade, wo ein Rückstand bleibt, der schwefelsaures und wenig essigsaures Kali und Ammoniak und alles Aesculin enthält. Diesem wird durch Auskochen mit starkem Weingeist alles Aesculin entzogen, das man durch Umkrystallisiren aus Weingeist reinigt. So wird mehr Aesculin erhalten, als nach anderen Methoden. Rochleder (*Wien. Acad. Ber.* 23, 1).

4. Man erschöpft durch Infusion bereitetes wässriges Extract mit Weingeist von 75 Proc., verdunstet die Tinctur, löst das Extract in 6 Theilen Salmiakgeist, übersättigt die klare Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, dann wieder mit Ammoniak, so dass sie nach Ammoniak riecht und intensiv schillert. Bei richtiger Menge von Ammoniak trübt sich die Flüssigkeit sogleich oder beim Erwärmen und scheidet Aesculin aus, von dem durch wiederholtes Uebersättigen mit Schwefelsäure und Ammoniak noch mehr erhalten wird. Die Mutterlaugen verdunstet man auf $^2/_3$, fügt etwas Leimlösung zu, und beseitigt den Niederschlag rasch, worauf das Filtrat wiederum Aesculin absondert. Der Rest wird durch Einengen und Ausziehen mit ammoniakhaltigem Aether gewonnen. Jonas (*Ann. Pharm.* 15, 266).

Eigenschaften. Krystallisirtes Aesculin (vergl. unten) ist wasserhaltig, aber wird bei 160° unter Schmelzen und Wasserverlust wasserfrei erhalten. Erstarrt nach dem Schmelzen zur amorphen rissigen Masse. Geruchlos. Schmeckt schwach bitter. Färbt Lackmus bleibend roth. Zwenger.

Wasserfrei.			H. Trommsdorff. Mittel bei 100°.	Rochleder u. Schwarz.	Kawalier.	Zwenger. Geschmolzen.
42 C	252	52,07	51,61	51,92	52,11	51,98
24 H	24	4,96	4,97	5,28	4,99	4,63
26 O	208	42,97	43,42	42,80	42,90	43,39
$C^{42}H^{24}O^{26}$	484	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Kawalier (*Wien. Acad. Ber.* 16, 1) untersuchte im Kohlensäurestrom getrocknetes Aesculin. Nach Zwenger ist das bei 100° getrocknete Aesculin noch wasserhaltig, was den Resultaten der übrigen Chemiker widerspricht. Rochleder u. Schwarz scheinen den Wassergehalt des krystallisirten Aesculins anfangs nicht beachtet zu haben, später gibt Rochleder an, dass tagelang bei 100° getrocknetes Aesculin obige Zusammensetzung zeige.

Trommsdorff gibt die Formel $C^{16}H^9O^{10}$, Delffs (*N. Jahrb. Pharm.* 11, 356) $C^{32}H^{14}O^{14}$, welche letztere nicht mit den Analysen übereinstimmt. Zwenger's Formeln $C^{76}H^{41}O^{47}$ für geschmolzenes, $C^{76}H^{41}O^{47},5HO$ für krystallisirtes Aesculin passen nicht zu den von Rochleder u. Schwarz gefundenen Mengen Zucker. Obige Formel von Rochleder u. Schwarz; später (*Wien. Acad. Ber.* 20, 351) gibt ersterer die Formel $C^{60}H^{33}O^{37}$ (Rechn. 54,63 C, 5,01 H) auf Grund der bei Zersetzung von Aesculin erhaltenen Menge Zucker.

Zersetzungen. 1. Aesculin wird beim *Erhitzen* über den Schmelzpunct gelb oder braun, die jetzt beim Erkalten krystallisch erstarrende Masse hält Aesculetin und Zersetzungsproducte von Trauben-

zucker. Bei der trocknen Destillation werden ausser anderen Producten Krystalle von Aesculetin erhalten. Zwenger. Es erscheinen bei der trocknen Destillation dunkelgelbe Dämpfe, die sich zur orangegelben Masse im Retortenhalse verdichten, dann geht etwas braunes brenzliches Oel über, während wenig Gas entweicht und glänzende Kohle bleibt. Das Destillat löst sich in Wasser zur trüben, sauren Flüssigkeit, in der Oel und gelbe Flocken schwimmen. Trommsdorff.

2. Beim *Verbrennen* auf Platinblech zeigt Aesculin Geruch nach Caramel und lässt Kohle. Zwenger. Es schmilzt im Tiegel zur dunkelbraunen Flüssigkeit, die weisse Nebel ausstösst, riecht nach Caramel, brennt mit heller Flamme und lässt Kohle. Trommsdorff. — 3. Die *wässrige* Lösung verliert beim Aufbewahren ihre Eigenschaft zu schillern, die auch durch Alkalien (welche die Lösung blau färben) nicht wieder hervorgerufen wird. Kalbruner. — 4. Kalte verdünnte *Salpetersäure* löst Aesculin zur gelben Flüssigkeit, die durch Uebersättigen mit Kalilauge roth wird. Kalbruner. — 5. *Chlorwasser* färbt wässriges Aesculin roth, dann braunroth, endlich dunkelgelb und hebt das Schillern auf. Auf Zusatz von Kalkwasser färbt sich die Lösung dunkler und schillert wieder. Trommsdorff.

6. Wird beim Erhitzen mit verdünnter *Schwefelsäure* oder *Salzsäure* in Aesculetin und Traubenzucker zerlegt. Rochleder u. Schwarz. (Vergl. über den entstehenden Zucker VII, 772.) Mit Säuren erhielt Rochleder (aus krystallisirtem Aesculin ? Kr.) 52,09 bis 52,70 Proc. Traubenzucker, mit Emulsin 70,7 Proc. Zu ersterer Angabe passt die Formel Rochleders $C^{60}H^{33}O^{37}$ für Aesculin, bei deren Zerlegung nach der Gleichung $C^{60}H^{33}O^{37}+3HO=2C^{18}H^{6}O^{8}+2C^{12}H^{12}O^{12}$ 54,6 Proc. Traubenzucker entstehen müssten. Nach der Formel von Rochleder u. Schwarz $C^{42}H^{24}O^{26}+2HO=C^{18}H^{6}O^{8}+2\,C^{12}H^{12}O^{12}$ würden 74,3 Proc. Traubenzucker aus getrocknetem, 70,45 Proc. aus krystallisirtem Aesculin erhalten, der 2. Angabe entsprechend. Zwengers Formel ($C^{76}H^{41}O^{47}=C^{64}H^{27}O^{33}+C^{12}H^{14}O^{14}$) setzt die Bildung von nur 21,5 Proc. Zucker voraus.

7. Durch *Barytwasser* wird Aesculin ähnlich wie durch Säuren zerlegt, aber Zucker und Aesculetin werden weiter verändert und ersterer in Glucin- und Apoglucinsäure, letzteres unter Wasseraufnahme in Aesculetinsäure (VII, 971) übergeführt. Rochleder. — 8. Löst sich in heissem wässrigen *Anderthalb-Chloreisen* mit grüner Farbe, wohl vom entstandenen Aesculetin herrührend. Rochleder u. Schwarz. — 9. Durch längeres Kochen von Aesculin mit *Kupferoxyd-Kali* wird Kupferoxydul gebildet. Zwenger. — 10. In kaltem Wasser gelöstes Aesculin setzt in Berührung mit *Emulsin* bei 26 bis 30° nach einigem Stehen Aesculetin ab, von dem wenig neben Zucker und Emulsin in Lösung bleibt. Aus 100 Theilen Aesculin werden 70,7 Th. bei 100° getrockneter Traubenzucker erhalten. Rochleder u. Schwarz.

Verbindungen. — *Mit Wasser.* Bei 100° getrocknetes Aesculin nimmt an der Luft nur 0,5 bis 0,75 Proc. Wasser auf. Trommsdorff.

A. *Krystallisirtes Aesculin.* Geschmolzenes amorphes Aesculin wird durch Uebergiessen mit Wasser krystallisch. Zwenger. — Blendend weisse zarte Nadeln oder Säulen, oft kugelig gruppirt, dem unbewaffneten Auge als lockeres Pulver erscheinend. Wird aus gefärbten Lösungen in Körnern erhalten. Trommsdorff.

Krystallisirt.			Zwenger. Bei 100°.
42 C	252	49,31	49,45
27 H	27	5,28	5,12
29 O	232	45,41	45,43
$C^{42}H^{24}O^{26}$,3HO	511	100,00	100,00

B. *Wässrige Lösung.* — Aesculin löst sich in 672 Th. Wasser von 10,5°, in 576 Th. von 25°, reichlicher bei Gehalt an färbenden Theilen, Trommsdorff, in 300 Th. Wasser. Minor. Löst sich in 12,5 Th. kochendem Wasser, die Lösung erstarrt beim Erkalten zum lockeren weissen Brei, der auf dem Filter nur $^1/_4$ des Wassers abtropfen lässt. Die kalt gesättigte wässrige Lösung ist farblos und schillert schwach blau, weit stärker bei Zusatz von Brunnenwasser. 1 Theil Aesculin macht $1^1/_2$ Million Theile Wasser schillern. Trommsdorff. Die Lösung verliert ihr Vermögen zu schillern durch Zusatz von wenig irgend einer Säure (nach Kalbruner nicht durch Borsäure, nach Trommsdorff auch durch diese), durch Alkalien, Kalk- oder Barytwasser wird es wiederhergestellt. Minor. Trommsdorff. Kalbruner.

Aesculin löst sich leichter in verdünnten *Säuren* oder *Alkalien* als in Wasser, die alkalische Lösung erscheint im auffallenden Lichte blau, im durchfallenden gelb. Minor. Wässriges Aesculin wird durch alle Alkalien gelb gefärbt und stärker schillernd. Die Lösung kann, wegen einiger Zersetzung durch das Alkali, nicht mehr völlig durch Säuren entfärbt werden und lässt im Vacuum amorphe braune, bittere Masse, die sich in Wasser unter lebhaftem Schillern löst. Trommsdorff.

Wässriges Aesculin wird durch *Metallsalze* nicht gefällt, Jonas, Trommsdorff, nur *Bleiessig* fällt gelben Niederschlag. Minor. Der durch Bleiessig erzeugte blassgelbe Niederschlag zersetzt sich beim Auswaschen mit Wasser oder Weingeist theilweis. Rochleder u. Schwarz. Zwenger.

Aesculin färbt wässrige *Eisensalze* nicht. Jonas. (Vergl. oben.)

Löst sich in 120 Th. absolutem *Weingeist*, 100 Th. von 82 Proc. und 30 Th. rectificirtem Weingeist, Minor; in 24 Th. kochendem Weingeist von 0,798 spec. Gew. Trommsdorff.

Löst sich nicht in *Aether*, Minor, kaum in absolutem Aether, aber etwas in wasser- oder weingeisthaltigem, in 17 Th. eines siedenden Gemisches von 1 Th. Aether und 5 Th. absolutem Weingeist (also reichlicher als in reinem Weingeist? Gm.), beim Erkalten auf 10,5° bleibt 1 Theil in 90 Th. Flüssigkeit gelöst. Trommsdorff.

Nachtrag zu VI, 698.

Aesculetin.

$C^{18}H^{6}O^{8} = C^{18}H^{6}O^{6}, O^{2}?$

ROCHLEDER u. SCHWARZ. *Wien. Acad. Ber.* 10, 70; 11, 334.
ZWENGER. *Ann. Pharm.* 90, 68.
ROCHLEDER. *Wien. Acad. Ber.* 13, 169; 20, 351; 24, 32.

Das Spaltungsproduct des Aesculins (VII, 965).

Darstellung. Man übergiesst Aesculin mit so viel Wasser, als nöthig dasselbe beim Kochen zu lösen, fügt 1/8 Maass vom Wasser an Vitriolöl zu und erwärmt im Wasserbade, wo sich das Aesculin mit gelber Farbe löst, dann Nadeln von Aesculetin abscheidet. Wenn bei weiterem Verdunsten die Flüssigkeit sich an den Rändern der Schale zu schwärzen beginnt, stellt man bei 8 bis 10° 24 Stunden bei Seite, sammelt und krystallisirt das Aesculetin mit Hülfe von Thierkohle aus kochendem Wasser um. Das so noch schwach gelbe Aesculetin wird dadurch weiss erhalten, dass man es mit wässrigem Ammoniak befeuchtet auf dem Filter wäscht, bis 1/8 gelöst ist und den Rest aus kochendem salzsäurehaltigen Wasser umkrystallisirt. ROCHLEDER u. SCHWARZ. — 2. Man löst Aesculin in mässig verdünnter warmer Salzsäure, erhitzt einige Zeit zum Kochen, verdünnt den krystallischen Brei mit kalten Wasser und wäscht ihn zur Entfernung der Salzsäure. Das so abgeschiedene, fast reine Aesculetin fällt man in warmen Weingeist gelöst mit Bleizucker, wäscht den gelben Niederschlag mit Weingeist und kochendem Wasser und zerlegt ihn unter kochendem Wasser durch Hydrothion. Die vom Schwefelblei kochend abfiltrirte Lösung lässt beim Erkalten Aesculetin fallen, durch nochmaliges Umkrystallisiren zu reinigen. ZWENGER. — 3. Man lässt in kaltem Wasser gelöstes Aesculin bei 25 bis 30° mit Emulsinlösung in Berührung, bis Aesculetin abgeschieden und der bittere Geschmack des Aesculins völlig verschwunden ist, verdunstet im Wasserbade und behandelt den Rückstand mit kochendem Weingeist, der Emulsin zurücklässt, Aesculetin und Zucker aufnimmt. Letztere beiden sind durch Behandeln des beim Verdunsten bleibenden Rückstandes mit kaltem Wasser, genauer durch Fällen der kochenden Lösung mit Bleizucker, Abfiltriren und Zerlegen des Aesculetin-Bleioxyds mit Hydrothion zu trennen. ROCHLEDER u. SCHWARZ.

Eigenschaften. Krystallisirtes Aesculetin (vergl. unten) geht bei 100° oder im Vacuum neben Vitriolöl unter Verlust von Wasser in wasserfreies Aesculetin über und färbt sich dabei gelblich. Schmilzt erst über 275° zum gelbbraunen Oel, das krystallisch erstarrt, und verflüchtigt sich dabei theilweis. Schmeckt bitter und kratzend. Neutral. ZWENGER.

Berechungen nach

Rochleder u. Schwarz.			Zwenger.		
18 C	108	60,67	64 C	364	60,95
6 H	6	3,37	22 H	22	3,49
8 O	64	35,96	28 O	224	35,56
$C^{18}H^{6}O^{8}$	178	100,00	$C^{64}H^{22}O^{28}$	630	100,00

Rochleder u. Schwarz. Mittel bei 100°.	Zwenger. Mittel bei 100°.
60,68	60,71
3,53	3,49
35,79	35,80
100,00	100,00

Für die Formel von Rochleder u. Schwarz spricht das Verhalten des Aesculetins gegen Chloracetyl, auch ist sie mit der Spaltung des Aesculins besser in Einklang zu bringen.

Zersetzungen. 1. Schmilzt beim Erhitzen, bräunt sich, verkohlt und wird grösstentheils zerstört, wobei wenig gelbes Oel und Krystalle, wohl unverändertes Aesculetin, übergehen. Rochleder u. Schwarz. — 2. Wird durch heisses *Vitriolöl* zerstört. Zwenger. — 3. Wird durch *Salpetersäure* zu Oxalsäure oxydirt. Zwenger. — 4. *Barytwasser* verwandelt Aesculetin in Aesculetinsäure, $C^{18}H^{12}O^{14}$, deren Barytsalz die Formel $C^{18}H^{11}BaO^{14}$, und deren Bleisalz die Formel $6C^{18}H^{10}O^{12}$, 10PbO zukommt. Rochleder. — 5. Es reducirt kochendes *Kupferoxydkali* zu Oxydul, *salpetersaures Silberoxyd* in der Wärme rasch zu Metall, in der Kälte erst nach längerem Stehen. — 6. Aesculetin löst sich leicht in kochendem wässrigen concentrirten *2fach-schwefligsauren Ammoniak* und scheidet sich beim Erkalten nicht wieder aus. Die gelbliche Lösung, mit Alkalien versetzt, nimmt begierig Sauerstoff auf; sie wird durch Ammoniak dunkler und darauf beim Schütteln mit Luft blutroth, endlich dunkelindigblau (Barytwasser statt des Ammoniaks fällt schwefligsauren Baryt, nach dessen Entfernung sich die Flüssigkeit blutroth färbt), worauf dann Baryt- oder Bleisalze dunkelvioletten oder dunkelindigblauen Niederschlag fällen, je nachdem die Flüssigkeit sauer oder neutral reagirt. Zerlegt man das Bleisalz mit Hydrothion, so wird eine bei Verdünnung farblose, bei Concentration grüne Flüssigkeit erhalten, die an der Luft sich prachtvoll blutroth färbt. Beim Verdunsten, bei der trocknen Destillation, oder beim Fällen dieser Flüssigkeiten mit Basen werden rothe, grüne oder blaue Substanzen erhalten, sämmtlich mit Stickstoff und Schwefel als Bestandtheil, die aber ersteren nicht als Ammoniak, letzteren weder als schweflige Säure noch als Hydrothion enthalten. Rochleder. — 7. Durch Erhitzen mit *Chloracetyl*, das Spuren Dreifach-Chlorphosphor hält, wird Aesculetin in Acetylaesculetin verwandelt. Reines Chloracetyl scheint (wenigstens in ähnlichen Fällen, vergl. VI, 599) nicht zu wirken. Nachbaur.

Verbindungen. — *Mit Wasser.* — A. *Krystallisirtes Aesculetin.* Der Benzoesäure ähnliche, farblose, seidenglänzende Nadeln und Blättchen, die auf dem Filter getrocknet eine seidenglänzende Haut bilden. Rochleder u. Schwarz. Zwenger. Durch Emulsin erhaltenes Aesculetin ist weiss, durch Säuren erhaltenes schwachgelb und kann auch nicht weiss erhalten werden. Rochleder. Verliert bei 100° oder im Vacuum im Mittel 6,7 Proc. Wasser, sich in wasserfreies Aesculetin verwandelnd. Zwenger.

	a.			b.		Zwenger. Lufttrocken.
36 C	216	56,39	64 C	384	56,88	56,67
15 H	15	3,92	27 H	27	4,00	4,18
19 O	152	39,69	33 O	264	39,12	39,15
$2C^{18}H^{6}O^{8},3HO$	383	100,00	$C^{64}H^{32}O^{28},5HO$	675	100,00	100,00

Zwenger gibt die Formel b. Mit Annahme der Formel a berechnet sich der Wassergehalt des kryst. Aesculetins zu 7,65 Proc., nach b zu 6,66 Proc.

Aesculetin löst sich sehr wenig in kaltem, leichter in kochendem *Wasser*. Die kaltgesättigte Lösung ist farblos, die kochendgesättigte schwach gelblich, beide erscheinen im reflectirten Lichte schwach blau, stärker noch nach Zusatz von wenig kohlensaurem Ammoniak, während Säuren die Färbung aufheben. Zwenger.

Löst sich in rauchender *Salzsäure* und krystallisirt daraus in grossen Blättern und Nadeln.

Aesculetin-Ammoniak. — Farbloses Aesculetin nimmt an ammoniakhaltiger Luft die Fleischfarbe des gewässerten Schwefelmangans an. Rochleder. Die gesättigte Lösung von Aesculetin in heissem wässrigen Ammoniak scheidet beim Erkalten glänzende citrongelbe Blättchen aus, die an der Luft in einigen Stunden alles Ammoniak verlieren und weiss werden. Rochleder u. Schwarz.

Aesculetin löst sich leicht in verdünnten wässrigen *Alkalien* mit goldgelber Farbe und wird durch Säuren in Nadeln gefällt. Eine Spur Alkali oder einer alkalischen Erde färbt wässriges Aesculetin intensiv gelb. Rochleder u. Schwarz. Zwenger.

Aesculetin-Bleioxyd. — Bleizucker fällt wässriges und weingeistiges Aesculetin. Der aus kochendem wässrigen Aesculetin erhaltene Niederschlag ist hellgelb und gallertartig, dunkler nach dem Trocknen bei 100° und hält 49,34 Proc. Bleioxyd, Rochleder u. Schwarz, 57,54 Proc. Zwenger. — Aus weingeistigem Aesculetin wird durch weingeistigen Bleizucker schön citrongelber Niederschlag erhalten mit 57,66 Proc. Bleioxyd, Rochleder u. Schwarz, 57,53 Proc. Zwenger. — Verglimmt beim Anzünden, zuweilen unter Aufsprühen, löst sich in frisch gefälltem Zustande wenig in Wasser, leicht in Säuren. Zwenger.

			Rochleder u. Schwarz.	Zwenger. Mittel
18 C	108	28,12	28,71	28,38
4 H	4	1,04	1,19	1,22
6 O	48	12,50	12,44	12,85
2 PbO	224	58,34	57,66	57,55
$C^{18}H^{4}Pb^{2}O^{8}$	384	100,00	100,00	100,00

Rochleder's Salz war aus weingeistiger, Zwenger's aus wässriger Lösung erhalten, ersterer gibt die Formel $10C^{18}H^{4}O^{6},19PbO$, letzterer $C^{64}H^{15}O^{21}, 7PbO$. Auch untersuchten Rochleder u. Schwarz ein aus wässriger Lösung gefälltes Bleisalz, das ihnen 20,95 Proc., C, 2,17 H, 20,54 O und 49,34 PbO gab, und berechnen die Formel $6C^{18}H^{8}O^{10},11PbO$, ein dem Bleigehalt des letzteren entsprechendes Salz vermochte Zwenger nicht zu erhalten.

Wässriges Aesculetin wird durch *Eisenoxydsalze* (nicht durch Eisenoxydulsalze) dunkelgrün gefärbt, ohne dass Fällung entsteht. Säuren machen die Färbung verschwinden.

Löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem *Weingeist*, nicht in *Aether*.

Acetylaesculetin.

$$C^{30}H^{12}O^{14} = 3C^4H^3O^3, C^{18}H^3O^5.$$

NACHBAUR. *Ann. Pharm.* 107, 248; Ausz. *Chim. pure* 1, 107.

Man erwärmt Aesculetin mit Chloracetyl (das Spuren Dreifach-Chlorphosphor hält, vergl. VII, 971) im Wasserbade, wo das Gemenge anfangs unter heftigem Stossen kocht, aber allmählich unter Freiwerden von Salzsäure eine Lösung erhalten wird, deren nach Entfernung des überschüssigen Chloracetyls bleibender Rückstand krystallisch erstarrt. Dieser wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt.

Blendend weisse kleine Nadeln, die sich in Weingeist und Aether lösen und Anderthalb-Chloreisen nicht färben.

			NACHBAUR. Mittel.
30 C	180	59,21	59,06
12 H	12	3,95	4,17
14 O	111	36,84	36,77
$C^{18}(3C^4H^3O^2)H^3O^8$	304	100,00	100,00

Glucoside, deren Paarling 20 At. Kohle hält.

Pinipicrin.

$$C^{44}H^{36}O^{22} = C^{20}H^{16}O^2, 2C^{12}H^{10}O^{10}.$$

KAWALIER. *Wien. Acad. Ber.* 11, 350; *J. pr. Chem.* 60, 321; Ausz. *Ann. Pharm.* 88, 360; *Pharm. Centr.* 1853, 705 und 724. — *Wien. Acad. Ber.* 13, 515; *J. pr. Chem.* 64, 16; *Pharm. Centr.* 1854, 881; *Chem. Gaz,* 1855, 45.

Vorkommen. In Nadeln, Rinde und Borke von *Pinus sylvestris*. In den grünen Theilen von *Thuja occidentalis*.

Darstellung. Man erschöpft zerschnittene Pinusnadeln (oder Zweige von Thuja) mit Weingeist von 40°, entfernt aus dem Decoct den Weingeist durch Abdestilliren und vermischt den Rückstand mit Wasser, wodurch grüne Harzmasse ausgeschieden wird, (nach VII, 503 zur Darstellung der chinovigen Säure dienend) und in der überstehenden trüben Flüssigkeit Pinipicrin, Zucker, Spuren Citronensäure, Oxypinotannsäure und Pinitannsäure gelöst bleiben. Man versetzt diese mit einigen Tropfen Bleizucker, wodurch sie filtrirbar wird, fällt aus dem Filtrat durch überschüssigen Bleizucker oxypinotannsaures, dann, nachdem dieses abfiltrirt, durch Bleiessig bei Siedhitze pinitannsaures Bleioxyd, entfernt nach dem Erkalten auch dieses durch Filtriren und sättigt das Filtrat mit Hydrothion. Die vom Schwefelblei befreite Flüssigkeit, im Kohlensäurestrome

verdunstet, hinterlässt Rückstand von Extractdicke, aus dem wasserfreier Aetherweingeist das Pinipicrin auszieht und Zucker zurücklässt. Man fällt aus der Lösung durch Bleiessig eine kleine Menge fremder Substanz, behandelt das Filtrat mit Hydrothion, entfernt das Schwefelblei und verdunstet. Durch wiederholtes Lösen des Rückstandes, der nach dem Abdestilliren des Aetherweingeists bleibt, in neuen Mengen wasserfreien ätherhaltigen Weingeists, so lange dabei noch unlöslicher Rückstand bleibt, und Verdunsten der Lösung wird Pinipicrin erhalten. So hängt ihm hartnäckig Essigsäure an, die man durch Schütteln mit etwas reinem Aether (aber zugleich mit etwas Pinipicrin) fortnimmt. — Die mit Weingeist erschöpften Nadeln enthalten noch etwas Pinipicrin, aus dem wässrigen Absud wie aus dem weingeistigen zu gewinnen.

Eigenschaften Lebhaft gelbes Pulver, das bei 55° erweicht, bei 80° dickflüssig, bei 100° durchsichtig und flüssig wird und beim Erkalten zur bräunlich-gelben, spröden, zerreiblichen Masse erstarrt. Hygroskopisch. Schmeckt stark bitter.

	Im Vacuum.		Kawalier. a. Mittel.	b.
44 C	264	55,46	55,45	55,45
36 H	36	7,56	7,51	7,62
22 O	176	36,98	37,04	36,93
$C^{44}H^{36}O^{22}$	476	100,00	100,00	100,00

a. Aus Pinusnadeln, b. aus Thuja erhalten.

Zersetzungen. — Bläht sich stark auf beim *Erhitzen* auf dem Platinblech und lässt schwer verbrennliche Kohle. — 2. Entwickelt beim Erhitzen seiner wässrigen Lösung augenblicklich den Geruch nach Ericinol (VII, 975) und zerfällt vollständig in dieses und in Zucker. $C^{44}H^{36}O^{22} + 4HO = C^{24}H^{24}O^{24} + C^{20}H^{16}O^{2}$. Kawalier. — Entwickelt in Berührung mit *Emulsin* Geruch nach flüchtigem Oel, aber die Einwirkung lässt bald nach. Kawalier (*Wien. Acad. Ber.* 12, 549).

Pinipicrin löst sich leicht in *Wasser*. Es löst sich in *Weingeist*, Aetherweingeist und wässrigem, nicht in reinem *Aether*.

Ericolin.

$$?C^{68}H^{56}O^{42} = C^{20}H^{16}O^{2}, 4C^{12}H^{10}O^{10}.$$

Rochleder u. Schwarz. *Wien. Acad. Ber.* 9, 308; *J. pr. Chem.* 58, 210; *Ann. Pharm.* 84, 366; *Pharm. Centr.* 1852, 812. — *Wien. Acad. Ber.* 11, 371; *Pharm. Centr.* 1853, 861.

Vorkommen. Im Kraut von *Ledum palustre*, weniger reichlich von *Calluna vulgaris*, *Erica herbacea* und *Rhododendron ferrugineum*. Im Kraut von *Arbutus uva ursi*, in die Mutterlauge des Arbutins (VII, 848) übergehend. Kawalier (*Wien. Acad. Ber.* 9, 297).

Darstellung. Aus Ledum palustre. 1. Man wirft die zerkleinerten Blätter in kochendes Wasser und kocht mehrere Stunden, kolirt, fällt mit Bleiessig, verdunstet das Filtrat in einer Retorte auf $^1/_3$,

filtrirt vom ausgeschiedenen Bleisalz ab, verdunstet die vom Blei mit Hydrothion befreite Flüssigkeit zum Extract und entzieht diesem mit wasserfreiem Aetherweingeist das Ericolin. Der nach dem Verdunsten des Aetherweingeists bleibende Rückstand wird so oft mit Aetherweingeist aufgenommen, bis er sich ohne Rückstand löst. — 2. Man verdunstet wässriges Ledumdecoct zum Honig, vermischt diesen mit Weingeist von 40°, filtrirt, fällt das Filtrat mit Barytwasser und filtrirt den niedergefallenen leditannsauren Baryt ab. Man leitet in das Filtrat Kohlensäure, fügt nach einander Bleizucker und überschüssigen Bleiessig zu und beseitigt sämmtliche entstehende Niederschläge. Das Filtrat mit Weingeist versetzt, scheidet ein weisses Bleisalz aus, das abfiltrirt, mit Weingeist gewaschen und mit Hydrothion unter Wasser zerlegt wird, worauf beim Verdunsten der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit im Kohlensäurestrom Ericolin zurückbleibt.

Eigenschaften. Braungelbes, bei 100° klebendes Pulver von sehr bitterem Geschmack.

	Bei 100°.		ROCHLEDER u. SCHWARZ.
68 C	408	51,00	51,71
56 H	56	7,00	7,19
42 O	336	42,00	41,10
$C^{68}H^{56}O^{42}$	800	100,00	100,00

Hielt 10,6 Proc. Asche. — ROCHLEDER u. SCHWARZ geben die Formel $C^{68}H^{55}O^{41}$. Vielleicht einerlei mit Pinipicrin (VII, 973).

Ericolin zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter *Schwefelsäure* in Ericinol (VII, 975) und Zucker. $C^{68}H^{56}O^{42} + 8HO = C^{20}H^{16}O^{2} + 4C^{12}H^{12}O^{12}$

Nachtrag zu VII, 325.

Ericinol.

$$C^{20}H^{16}O^{2} = C^{20}H^{16}, O^{2}?$$

Verschieden vom *Ericinon* ULOTH's (*Ann. Pharm.* 111, 215), einem mit Hydrochinon verwandten Product aus Ericineen.

Beim Kochen von Pinipicrin (VII, 973) und Ericolin (VII, 974) mit verdünnten Säuren wird neben Zucker ein theilweis verändertes Oel erhalten, welches nach KAWALIER und ROCHLEDER u. SCHWARZ von einem Paarling dieser Glucoside, dem Ericinol stammt. — Dasselbe flüchtige Oel, aber gleichfalls im bereits veränderten Zustande wird aus *Calluna vulgaris*, *Rhododendron ferrugineum* nach ROCHLEDER, *Arctostaphylos officinalis* nach KAWALIER, *Ledum palustre* nach WILLIGK, und *Erica herbacea* nach KUBERTH erhalten. ROCHLEDER u. SCHWARZ. Es ist ein Bestandtheil des flüchtigen Oels von *Ledum palustre*. FRÖHDE.

1. Das beim Erwärmen von Ericolin mit verdünnten Säuren erhaltene Oel ist farblos, verschluckt an der Luft rasch Sauerstoff, wird dunkelbraun und hält dann 68,15 Proc. C, 9,37 H und 22,48 O, der Formel $C^{20}H^{16}O^{5}$ (Rechn. 68,18 C, 9,09 H, 22,73 O) oder $C^{20}H^{16}O^{2}+3O$ entsprechend. KAWALIER. (*Wien. Acad. Ber.* 9, 297). Wird wässriger Ledumabsud mit Bleizucker und Bleiessig

gefällt und das von Blei befreite Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, so scheidet sich Harz aus, während ein flüchtiges Oel übergeht und Kohlensäure frei wird. Das flüchtige Oel hält 79,08 Proc. C, 10,33 H und 10,59 O, ist also $C^{20}H^{15}O^{2}$ (Rechn. 79,47 Proc. C, 9,93 H und 10,59 O) und aus Ericolin entstanden. E. Willigk (*Wien. Acad. Ber.* 9, 305). — 2. Destillirt man wässriges Pinipicrin mit verdünnter Schwefelsäure, so geht ein flüchtiges Oel über, das beim Entwässern im halbgefüllten Gefässe dunkelbraun wird und nun 73,66 Proc. C, 9,66 H und 16,68 O hält, also $C^{60}H^{48}O^{10}$ (Rechn. 73,77 C, 9,84 H und 16,39 O) oder 3 $C^{20}H^{16}O^{2}$ + 4 O ist. Im Rückstande bleibt ein gleichfalls durch Oxydation von Ericinol entstandenes Harz. Kawalier. (*Wien. Acad. Ber.* 11, 350). — 3. Beim Destilliren der Blätter vom *Rhododendron ferrugineum* (VIII, 64) geht ein flüchtiges blassgelbes Oel über, das beim Destilliren über wasserfreier Phosphorsäure farblos wird und Geruch nach Terpenthinöl annimmt. R. Schwarz. (*Wien. Acad. Ber.* 9, 301).

a.		Schwarz.	b.		Schwarz.
80 C	84,51	84,19	80 C	85,71	85,85
64 H	11,26	11,22	64 H	11,43	11,73
3 O	4,23	4,59	2 O	2,86	2,42
$C^{80}H^{64}O^{3}$	100,00	100,00	$C^{80}H^{64}O^{2}$	100,00	100,00

a und b von verschiedener Darstellung.

4. Auch beim Destilliren von *Ledum palustre* mit Wasser wird ein blassgelbes Oel erhalten, das 82,35 Proc. C, 10,89 H und 6,76 O hält, einerlei mit dem aus Ericolin entstandenen und der Formel $C^{80}H^{68}O^{5}$ (Rechn. 82,33 Proc. C, 10,80 H und 6,87 O) entsprechend. Willigk.

5. Das flüchtige Oel von Ledum palustre (VIII, 64), durch Destilliren des Krauts mit Wasser gewonnen, ist ein Gemenge, das Baldriansäure und andere flüchtige Säuren, eine ölartige Säure von der Formel $C^{16}H^{10}O^{8}$, ein mit Terpenthinöl isomeres Oel von 160° Siedpunct und Ericinol hält. Wird es wiederholt mit concentrirter Kalilauge geschüttelt und dadurch von den Säuren befreit, gewaschen und entwässert, so lässt es bei 115 bis 160° Gemenge von sauerstofffreiem Oel und Ericinol, zwischen 236 und 250° hauptsächlich Ericinol übergehen, während Harz bleibt.

Dieses Ericinol, von 240 bis 242° Siedpunct, ist blaugrün, von unangenehmen Geruch und brennendem, widrig bitteren Geschmack. Ein Mal mit wenig Stücken Kalihydrat destillirt, wird es theilweis entfärbt, zeigt dann 0,874 spec. Gew. bei 20° und der Formel $C^{20}H^{16}O^{2}$ entsprechende Zusammensetzung. Es wird durch Kochen mit überschüssigem Kalihydrat unter Zurückgiessen des Verdunsteten in ein sauerstofffreies Oel, $C^{20}H^{16}$, verwandelt. Froehde. (*J. pr. Chem.* 82, 181).

			Froehde.	
20 C	120	78,96	79,85	80,07
16 H	16	10,52	11,02	11,05
2 O	16	10,52	9,13	8,98
$C^{20}H^{16}O^{2}$	152	100,00	100,00	100,00

Auch Willigk's Analyse stimmt nahezu mit dieser Formel. Vergl. oben.

Menyanthin.

Ludwig u. Kromayer. *N. Br. Arch.* 108, 263; *Analyt. Zeitschr.* 1, 15. — Kromayer, *die Bitterstoffe*. Erlangen 1861, pag. 28.

R. Brandes (*Mag. Pharm.* 33, 271. — *N. Br. Arch.* 30, 154; *Jahrb. pr. Pharm.* 2, 284) versuchte bereits den Bitterstoff des Bitterklee's (*Menyanthes trifoliata*) abzuscheiden, den er als hellgelbes Extract, noch unrein erhielt. — Ueber Landerer's bittere Krystalle aus dem ätherischen Extract des Bitterklees, vergl. *Repert.* 68, 65.

Darstellung. 1. Man zieht Bitterklee wiederholt mit heissem Wasser aus, engt ein und schüttelt mit Knochenkohle, die das Menyanthin aufnimmt. Man wäscht die Kohle mit kaltem Wasser, kocht sie mit Weingeist aus, destillirt aus der Tinctur den Weingeist ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser, fällt mit Bleiessig und befreit das Filtrat mit Hydrothion von Blei. Aus dem mit kohlensaurem Kalk neutralisirten Filtrat fällt man das Menyanthin auf's Neue durch Knochenkohle und entzieht es der Kohle (nach dem Waschen derselben mit kaltem Wasser) wieder durch kochenden Weingeist. Das durch Verdunsten der weingeistigen Lössung gewonnene rohe Menyanthin wird in wässriger Lösung mit Gerbsäure gefällt und der gewaschene Niederschlag durch Digestion mit Weingeist und geschlämmter Bleiglätte zerlegt. Man verdunstet das Gemenge im Wasserbade zur Trockne, kocht den Rückstand mit Weingeist aus und verdunstet die weingeistige Lösung. Es scheiden sich nach dem Fortgehen des meisten Weingeistes Oeltropfen aus, die man durch wiederholtes Behandeln mit Aether von kratzender Materie befreit und im Vacuum über Vitriolöl trocknet. — 2. Man zieht Bitterklee wiederholt mit heissem Wasser aus, klärt und concentrirt die Auszüge und fällt sie mit Gallapfelaufguss. Der Niederschlag wird gewaschen, mit geschlämmtem Bleioxyd gemengt im Wasserbade zur Trockne gebracht und mit Weingeist von 85 Proc. ausgekocht. Man destillirt den Weingeist ab, und lässt den filtrirten Rückstand langsam verdunsten, wo sich das Menyanthin als bräunliche, terpenthinartige Masse abscheidet. Diese wäscht man nacheinander und wiederholt mit Wasser und Aether, löst den Rückstand in heissem Wasser, fällt nach dem Erkalten mit wässriger Gerbsäure, wäscht den pflasterartigen Niederschlag, zersetzt ihn in weingeistiger Lösung wiederum mit Bleioxyd, trocknet ein, kocht den Rückstand mit Weingeist aus, entfärbt mit Thierkohle und lässt nach Zusatz von Wasser verdunsten, wo sich das Menyanthin als farblose terpenthinartige Masse ausscheidet, die beim Trocknen über Vitriolöl fest wird.

Eigenschaften. Amorphe, fast weisse, zerreibliche Masse. Erweicht bei 60 bis 65°, wird bei 75° durchsichtig, bei 100 zähe, bei 115 dünnflüssig und erstarrt zur harten gelben, durchsichtigen Masse. Schmeckt stark und rein bitter. Luftbeständig. Neutral.

Berechnung nach Ludwig u. Kromayer.			Ludwig u. Kromayer.
44 C	264	55,46	55,68
36 H	36	7,56	7,67
22 O	176	36,98	36,65
$C^{44}H^{36}O^{22}$	476	100,00	100,00

Oder vielleicht $C^{66}H^{54}O^{32}$. — Mit Pinipicrin (VII, 973) isomer und verwandt. Ludwig u. Kromayer.

Zersetzungen. 1. Schmilzt auf Platinblech, entwickelt Gewürzgeruch, scharfe beissende Dämpfe und *verbrennt* ohne Rückstand. — 2. Löst sich in *Vitriolöl* mit gelbbrauner Farbe, das Gemisch wird

beim Stehen violettroth und scheidet mit Wasser graue Flocken aus. — 3. Beim Erhitzen mit *verdünnter Schwefelsäure* wird wässriges Menyanthin in ein flüchtiges Oel und in gährungsfähigen Zucker zerlegt. Von letzterem werden 22 bis 26 Proc. erhalten. Ein gleichfalls auftretendes braunes Harz scheint ein Zwischenproduct oder Zersetzungsproduct des flüchtigen Oels zu sein. — Das durch Spaltung erhaltene flüchtige Oel, LUDWIG u. KROMAYER's *Menyanthol*, ist farblos, schwerer als Wasser, von Geruch nach bitteren Mandeln und schwach sauer. Er reducirt ammoniakalische Silberlösung.

Menyanthin löst sich schwer in kaltem, leicht in kochendem *Wasser*. Die siedend gesättigte Lösung trübt sich milchig beim Erkalten. — Es löst sich in wässrigen *Alkalien* ohne Veränderung und wird aus wässriger Lösung nicht durch *Metallsalze* gefällt.

Löst sich in *Weingeist*, nicht in *Aether*.

Gerbsaures Menyanthin. — Aus wässrigem Menyanthin fällt wässrige Gerbsäure weissen Niederschlag, der zum Pflaster zusammenballt und zur grauen zerreiblichen Masse austrocknet. Schmeckt bitter und herbe. Leicht löslich in Weingeist. Verliert bei 100° 3,29 Proc. Wasser und hält dann 52,77 Proc. C, 5,89 H und 41,34 O, woraus LUDWIG die Formel $C^{44}H^{36}O^{22} + 2C^{18}H^{8}O^{12}$ (Gerbsäure nach LUDWIG), an einem anderen Orte die Formel $C^{66}H^{56}O^{34},3C^{18}H^{8}O^{12}$ berechnet.

Zweiter Körper aus Bitterklee.

Verdunstet man den Absud des Bitterklees nach dem Ausfällen mit Galläpfelaufguss und dem Abfiltriren des gerbsauren Menyanthins mit Bleioxyd gemengt zum Syrup und zieht letzteren mit Aether aus, so nimmt dieser einen Körper auf, der nach dem Verdunsten des Aethers als schwach saures, braunes, dünnflüssiges Oel von kratzend bitterem Geschmack zurückbleibt, nicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Reducirt *salpetersaures Silberoxyd*. — Zerfällt beim Kochen seiner wässrigen Lösung mit *verdünnter Schwefelsäure* und lässt unter Ausscheidung von wenig Harz ein schweres, saures, flüchtiges Oel von Gewürzgeruch (aber nicht von Bittermandelgeruch) übergehen. Dabei wird kein Zucker gebildet.

Löst sich nicht in kaltem, aber in heissem *Wasser* und in wässrigen *Alkalien*. Fällbar durch *Bleiessig*, nicht durch *Gallengerbsäure*. — Löst sich in *Weingeist*. KROMAYER. (*Die Bitterstoffe*. Erlangen 1861, 30).

Rubian.

$C^{56}H^{34}O^{30}$.

ED. SCHUNCK (1847). 1. Ausführlich: *Ann. Pharm.* 66, 174; Ausz. *Pharm. Centr.* 1848, 609 und 625; *Compt. chim.* 1849, 215. — Gleichzeitig zum Theil mit abweichenden (unrichtigen) Angaben: *Phil. Mag. J.* 33, 133; *J. pr. Chem.* 45, 286. — Theilweis und mit einigen neuen Angaben: *Phil. Mag. J.* 35, 204; *J. pr. Chem.* 48, 299; Ausz. *Pharm. Centr.* 1850, 161. — Vorläufige Mittheilung der Resultate: *Phil. Mag. J.* 31, 46; *J. pr. Chem.* 42, 13; Ausz. *Pharm. Centr.* 1847, 702.

2. *N. Phil. Mag. J.* 3, 213 und 354; theilweis *J. pr. Chem.* 55, 490; Ausz. *Ann. Pharm.* 81, 336; *Pharm. Centr.* 1852, 305; *N Ann. Chim. Phys.* 35, 366. — Vorläufige Mittheilung: *N. Phil. Mag. J.* 1, 425; *Chem. Gas.* 1851, 117; *Instit.* 1851, 247.

3. *N. Phil. Mag. J.* 5, 410 und 495; *J. pr. Chem.* 59, 453; Ausz. *Ann. Pharm.* 87, 344. — Vorläufige Mittheil.: *N. Phil. Mag. J.* 4, 472; *Chem. Gaz.* 1852, 436; *Instit.* 1853, 69.
4. *N. Phil. Mag. J.* 12, 200 und 270; *J. pr. Chem.* 70, 154. — Vorläufige Mittheilung: *Chem. Gaz.* 1855, 357; *J. pr. Chem.* 67, 154; Ausz. *Pharm. Centr.* 1855, 785.
5. *Chem. Soc. Qu. J.* Oct. 1859,; Ausz. *Krit. Zeitschr.* 3, 67 und 158.
Vergl. ferner Laurent gegen Schunck's Formeln: *N. Ann. Chim. Phys.* 36, 322; Schunck's Erwiderung: *N. Phil. Mag. J.* 6, 187; *J. pr. Chem.* 61, 65; Debus gegen Schunck: *Ann Pharm.* 86, 117; *N. Ann. Chim. Phys.* 38, 490; endlich Gerhardt: *Traité* 3, 489.

Vorkommen. In der Krappwurzel (von *Rubia tinctorum*).

Ausser dem bereits VI, 667 abgehandelten Purpurin und dem VII, 124 abgehandelten Alizarin sind noch die folgenden Stoffe entweder aus Krapp abgeschieden oder durch Zersetzung von Krappstoffen erhalten.

a. *Glucoside.* Sie liefern sämmtlich bei ihrer Zerlegung Alizarin (z. Th. neben vielen anderen Stoffen) und sind aus diesem Grunde hier eingereiht.

Rubian. Rubihydran. Rubidehydran.
Rubiansäure. Ruberythrinsäure. Chlorrubian.

b. Bei Zerlegung der Glucoside auftretende Stoffe, z. Theil im Krapp fertig gebildet.

α. Grösstentheils aus Rubian entstehende.

Rubiacin. Rubiretin. Verantin.
Rubiacinsäure. Rubiadin. Rubiafin.
Rubiagin. Rubianin. Rubiadipin.

β. Aus Chlorubian entstehende.

Oxyrubian. Perchlorrubian. Chlorubiadin.

c. Die den Gerbsäuren verwandte Rubichlorsäure, vielleicht einerlei mit Chlorogenin; deren Zersetzungproduct Chlorrubin; das Ferment des Krapps Erythrozym und endlich das Xanthin von Higgins und das von Kuhlmann, beide anscheinend gemengter Natur.

Es erscheint gegenwärtig zweckmässiger, diese Krappstoffe hier im Zusammenhange abzuhandeln, als sie auf Grund ihrer nur theilweis sichergestellten und grösstentheils nicht mit den Grundsätzen des Handbuchs übereinstimmenden Formeln im Handbuch zu zerstreuen. Kr.

Darstellung des Rubians. 1. Man kocht grobzerriebene Krappwurzeln (Schunck wendet solche an, die einige Wochen zuvor geerndtet sind) mit Wasser aus (wozu auf 1 Pfund Wurzeln 16 Quart Wasser erforderlich sind), kolirt nach mehrstündigem Kochen durch Zitz (der mit Wasser erschöpfte Rückstand enthält noch Alizarin und Rubiacin, wie beim Alizarin (VII, 129) angegeben, zu gewinnen), fällt die Flüssigkeit durch verdünnte Schwefelsäure (oder Salzsäure) und erhält so einen dunkelbraunen Niederschlag, der durch Decanthiren und Filtriren getrennt, durch grade hinreichendes (mehr löst Rubiacin) kaltes Wasser von der überschüssigen Säure befreit, 7 Substanzen enthält, nämlich Rubian, Alizarin, Rubiacin, Rubiretin, Verantin, Pectinsäure und ein dunkelbraunes Zersetzungsproduct von Extractivstoffen. Im Filtrat bleibt Chlorogenin und etwas Zucker. Man kocht denselben noch feucht mit Weingeist aus, so lange sich derselbe noch gelb färbt und filtrirt heiss. Im Rückstand bleiben Pectinsäure und oxydirter Extractivstoff. Das dunkelbraune Decoct setzt beim Erkalten häufig *Verantin* als dunkelbraunes Harzpulver ab, welches man abfiltrirt. Die weingeistige

Lösung wird wieder zum Kochen erhitzt, mit frischgefälltem Thonerdehydrat so lange versetzt und digerirt, bis die Lösung fast völlig entfärbt ist, wodurch Alizarin, Rubian, Rubiacin, ein Theil des Rubiretins und Verantins gefällt werden, ein anderer Theil der beiden letzten Stoffe im Weingeist gelöst bleibt.

α. Abscheidung von Alizarin. Man sammelt den Thonerdeniederschlag, wäscht ihn mit Weingeist, trägt ihn in eine concentrirte kochende Lösung von kohlensaurem Kali, filtrirt die tiefrothe, alle übrigen Substanzen haltende Lösung, von der ungelösten Alizarin-Thonerde ab, kocht diese wiederholt mit wässrigem kohlensauren Kali aus, so lange bis dasselbe nur schwachpurpurfarben abläuft, und zerlegt den Rückstand behufs Darstellung von Alizarin mit kochender Salzsäure nach VII, 126.

β. Von Rubian. — Das tiefrothe alkalische Filtrat von der Alizarin-Thonerde hält noch Rubian, Rubiacin, Rubiretin und Verantin gelöst, die man sämmtlich durch Salzsäure fällt, sammelt und mit kaltem Wasser auswäscht, bis dieses säurefrei abläuft. Sobald dieser Punct eingetreten ist, beginnt das in säurehaltigem Wasser unlösliche, in reinem Wasser lösliche Rubian sich zu lösen, dem Ablaufenden gelbe Farbe und bitteren Geschmack ertheilend, daher es völlig in Lösung gebracht und durch Verdunsten des Filtrats als gelbes Extract gewonnen wird. So enthält es noch Pectinsäure, welche beim Auflösen des Extracts in Weingeist zurückbleibt, und 5 bis 8 Proc. Aschenbestandtheile, von welchen es nicht getrennt werden kann.

γ. Von Rubiacin, Rubiretin und Verantin. Man vereinigt den nach dem Auswaschen des Rubians bleibenden Rückstand mit dem Rückstande, welchen der oben erwähnte, Verantin und Rubiretin haltende Weingeist beim Verdunsten lässt und behandelt das Gemenge mit einer kochenden Lösung von salzsaurem oder salpetersaurem Eisenoxyd. Rubiretin und Rubiacin lösen sich (letzteres zum Theil als solches, zum Theil unter Aufnahme von Sauerstoff als rubiacinsaures Eisenoxyd) in der Flüssigkeit auf, während Verantin in Verbindung mit Eisenoxyd zurückbleibt. Man filtrirt die tiefrothbraune Lösung nach einigem Kochen, bewahrt den Rückstand zur Darstellung von Verantin, fällt aus dem Filtrat durch Salzsäure Rubiacin, Rubiacinsäure und Rubiretin als gelben, nach dem Auswaschen braunen Niederschlag, löst ihn feucht in kochendem Weingeist, welcher Rubiacin und Rubiretin aufnimmt und ersteres beim Erkalten in kleinen citronengelben Krystallen abscheidet. (Die rückbleibende Rubiacinsäure ist, wie unten angegeben, das herauskrystallisirte Rubiacin dadurch zu reinigen, dass man es in Rubiacinsäure verwandelt, aus welcher dann wieder Rubiacin erhalten werden kann). Durch weiteres Verdunsten des Weingeists wird ein Gemenge von Rubiacin und Rubiretin als dunkelbraunrother Rückstand gewonnen, der beim Kochen mit Wasser dunkelbraune Tropfen von Rubiretin abscheidet, während Rubiacin als leichtes Pulver schwebend bleibt und abgegossen werden kann. Nach mehrmaligem Kochen mit Wasser, so lange sich noch gelbes Pulver bildet und Abgiessen desselben, bleibt endlich Rubiretin als dunkelrothbraune Masse zurück.

2. Man zieht 1 Pfund Krapp von Avignon auf einem Seihtuche durch Uebergiessen mit 4—5 Quart siedendem Wasser aus, setzt zu der dunkel gelblich-braunen, noch heissen Flüssigkeit 1 Unze Knochenkohle, rührt um, lässt absitzen, decanthirt die noch braune Flüssigkeit, sammelt den Rückstand und wäscht ihn mit kaltem Wasser aus, so lange das Ablaufende sich beim Kochen mit

Salzsäure (wegen Gehalt an Chlorogenin) noch grün färbt. Die ausgewaschene Knochenkohle mit Weingeist gekocht, so lange sich dieser noch gelb färbt, gibt an diesen das aufgenommene Rubian ab, welches beim Verdunsten der weingeistigen Lösung, aber noch unrein und mit Chlorogenin gemengt, zurückbleibt. Um letzteres zu entfernen, schlägt man das erhaltene unreine Rubian nochmals in gleicher Weise auf die schon gebrauchte Knochenkohle nieder, welche jetzt nur noch Rubian (kein Chlorogenin) aufnimmt, und entzieht es derselben wieder durch kochenden Weingeist, was man, falls die weingeistige Lösung noch Chlorogenin halten sollte, mit derselben Knochenkohle zum dritten Male wiederholen müsste. Da frische Knochenkohle beide, Rubian und Chlorogenin, niederschlägt, ein Mal dazu gebrauchte und mit Weingeist ausgekochte nur ersteres, oder doch nur ersteres an kochenden Weingeist abgibt, so wendet man behufs Darstellung von reinerem Rubian vortheilhaft schon gebrauchte Knochenkohle an und versucht nicht dasjenige zu reinigen, welches die frische Knochenkohle zum ersten Mal aufnahm. Beim Verdunsten der weingeistigen Lösungen bleibt das Rubian zurück, noch etwas eines in der Wärme entstandenen Zersetzungsproducts haltend, welches man abscheidet, indem man *entweder a.*, die bis zur Verflüchtigung des meisten Weingeists verdunstete, erkältete Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt (wodurch das Zersetzungsproduct in braunen Harztropfen niederfällt), durch kohlensaures Bleioxyd von der Schwefelsäure befreit, filtrirt und im Wasserbade verdunstet, *oder b.* die Lösung mit Bleizuckerlösung ausfällt, von den braunrothen Flocken abfiltrirt und mit basisch-essigsaurem Bleioxyd versetzt, wodurch Rubian-Bleioxyd niederfällt, welches man mit Weingeist auswäscht und durch Hydrothion oder durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt. Im letzteren Falle ist die überschüssige Schwefelsäure wie bei *a* zu entfernen. — 1 Centner Krapp liefert 1000 Gramm Rubian.

Eigenschaften. Harte, trockne, brüchige, vollkommen amorphe Masse, getrocknetem Firniss oder arabischem Gummi ähnlich, durchaus nicht zerfliesslich, in dünnen Schichten durchsichtig und dunkelgelb, in dickeren Massen dunkelbraun. Schmeckt intensiv bitter.

Berechnung nach SCHUNCK.			SCHUNCK.
56 C	336	55,08	54,85
34 H	34	5,57	5,57
30 O	240	39,35	39,58
$C^{56}H^{34}O^{30}$	610	100,00	100,00

Nach Abzug von 5,23 bis 7,65 Proc. Asche, meistens aus kohlensaurem Kalk bestehend, auf 100 Th. berechnet. SCHUNCK. — ROCHLEDER hält Rubian für unreine Ruberythrinsäure, SCHUNCK letztere für ein Zersetzungsproduct des Rubians, er hält für gemengte, namentlich Zersetzungsproducte des Rubians und Chlorogenin's haltende Substanzen: das Xanthin KUHLMANN's und HIGGIN's und das Krappgelb RUNGE's. Vergl. über diese unten.

GERHARDT vermuthet die Formel $C^{32}H^{16}O^{16}$, Aq. (Rechn. 55,81 Proc. C, 4,94 H, 39,25 O) für Rubian (Bildung von Alizarin und Zucker: $C^{32}H^{16}O^{16},2HO = C^{20}H^{6}O^{6} + C^{12}H^{12}O^{12}$), aber sie erklärt nicht die Bildung der Rubiansäure aus Rubian.

Zersetzungen. 1. Zersetzt sich beim *Erhitzen* im Röhrchen bei 130° unter Wasserverlust, gibt stärker erhitzt orangefarbene Dämpfe

hauptsächlich von Alizarin und lässt viel Kohle. — Schmilzt auf Platinblech erhitzt, schwillt auf, *brennt* mit Flamme, lässt Kohle und Asche.

3. Wässriges Rubian bei *Luftzutritt* in der Wärme verdampft, scheidet dunkelbraune Harztropfen aus, deren Menge beim Uebergiessen des Rückstandes mit Wasser und nochmaligem Verdunsten zunimmt. Die Harztropfen schmelzen in kochendem Wasser, werden beim Erkalten spröde, geben beim Erhitzen im Röhrchen reichliches gelbes, durchsichtiges Sublimat, dem Rubiacin ähnlich und sich gegen salzsaures Eisenoxyd wie dieses verhaltend, sie sind daher wohl ein Gemenge von Rubiretin und Rubiacin.

4. *Vitriolöl* löst Rubian mit blutrother Farbe und schwärzt es beim Kochen unter Entwicklung von schwefliger Säure.

5. Beim Kochen von wässrigem Rubian mit verdünnter *Schwefelsäure* oder *Salzsäure* entsteht anfangs Opalisiren der Lösung, dann scheiden sich orangefarbene Flocken ab, welche Alizarin, Rubiretin, Verantin und Rubianin halten, während Zucker in Lösung bleibt. 1. Bildung von Alizarin: $C^{56}H^{34}O^{30} = 4C^{14}H^5O^4 + 14$ Aq.; — 2. von Verantin und Rubiretin: $C^{56}H^{34}O^{30} = 2C^{14}H^5O^5 + 2C^{14}H^6O^4 + 12$ Aq. — 3. von Rubianin und Zucker: $C^{56}H^{34}O^{30} + 9\ HO = C^{32}H^{19}O^{15} + 2C^{12}H^{12}O^{12}$ SCHUNCK.

6. Leitet man *Chlorgas* in wässriges Rubian, so scheiden sich so lange citronengelbe oder pomeranzenfarbene Flocken von Chlorrubian aus, denen wenig leichtschmelzbares Harz beigemengt ist, bis die anfangs gelbe Flüssigkeit farblos geworden ist und nun neben überschüssigem Chlor Zucker enthält. ($C^{56}H^{34}O^{30} + 6HO + 2Cl = C^{44}ClH^{27}O^{24},HCl + C^{12}H^{12}O^{12}$) — Durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor wird endlich Perchlorrubian erhalten. Durch *Chlorkalk* wird Rubian in phtalsauren Kalk verwandelt.

7. Wässriges Rubian wird durch kalte *Salpetersäure* nicht verändert, durch Kochen damit unter Entwicklung rother Dämpfe völlig in Phtalsäure (VI, 385) verwandelt, ohne dass Oxalsäure oder unlöslicher Rückstand entsteht.

8. Geht in Berührung mit wässrigen *Alkalien*, *reinen* oder *zweifach-kohlensauren alkalischen Erden* und *Luft* unter Sauerstoffaufnahme in Rubiansäure, Rubidehydran und Rubihydran über, während sich zugleich geringe Mengen Essigsäure, Rubiadin und Zucker bilden. Aehnlich aber schwächer wirkt Bleioxyd. — 1. Bildung von Rubiansäure: a. $C^{56}H^{34}O^{30} + 10O = C^{52}H^{29}O^{27} + 4CO^2 + 5HO$ oder b. $C^{56}H^{34}O^{30} + 2O = C^{52}H^{29}O^{27} + C^4H^4O^4 + HO$. — 2. von Rubidehydran: $C^{56}H^{34}O^{30} = C^{56}H^{32}O^{28} + 2HO$. — 3. von Rubihydran: $C^{56}H^{34}O^{30} + 5HO = C^{56}H^{39}O^{35}$. — 4,1049 Gramm Rubian mit Barythydrat und Sauerstoff in Berührung verschluckten 147 Cubicc. Sauerstoff in 143 Tagen (= 5,16 Proc. O) und bildeten Rubiansäure, Rubidehydran, wenig Alizarin, Zucker und Essigsäure. Die Gleichung 1 a. erfordert 13,1, die 1 b. 2,62 Proc. Sauerstoffaufnahme.

9. Wird beim Kochen mit überschüssigem wässrigem *Aetzkali* oder *Natron* mit blutrother, dann in Purpurroth übergehender Farbe gelöst, bei fortgesetztem Sieden völlig zersetzt in die folgenden, durch Säuren fällbaren Producte: Alizarin, Rubiretin, Verantin und Rubiadin, und in gelöst bleibenden Zucker. Diesel-

bei Producte entstehen langsamer beim Kochen mit *Aetzbaryt*. — Bildung von Alizarin, Rubiretin und Verantin VII, 982) von Rubiadin: $C^{56}H^{34}O^{30} + 2\,HO = 2C^{12}H^{12}O^{12} + C^{32}H^{12}O^{8}$.

10. Rubian reducirt in alkalischer Lösung die *Goldsalze*.

11. Fügt man *Erythrozym* zu wässrigem Rubian, so vertheilt es sich in der Flüssigkeit, ohne sich zu lösen, macht dieselbe trübe und schleimig, dann nach einigem Stehen am mässig warmen Orte zur braunen, geronnenem Blut ähnlichen Gallerte, in der sich gelbe Streifen und Flocken, aus langen haarförmigen Krystallen gebildet, befinden, bis endlich (nöthigenfalls nach Zusatz von noch mehr Erythrozym) die Flüssigkeit geschmack- und farblos geworden ist und eine gallertartige Masse abgeschieden hat, welche aus Alizarin, Verantin, Rubiretin, Rubiafin, Rubiagin und Rubiadipin besteht. — In der Lösung bleibt Zucker und Pectinsäure. Während der Gährung bleibt die Flüssigkeit neutral und verschluckt weder, noch entwickelt sie Gase, wie auch der Zutritt der Luft unnöthig ist. — Bildung von Alizarin, Verantin, Rubiretin (VII, 982); von Rubiafin: $C^{56}H^{34}O^{30} + 3\,HO = C^{32}H^{10}O^{9} + 2C^{12}H^{12}O^{12}$; von Rubiagin: $C^{56}H^{34}O^{30} + 4\,HO = C^{32}H^{14}O^{10} + 2C^{12}H^{12}O^{12}$.

Kocht man Rubianlösung mit Erythrozym, so tritt keine Zersetzung ein. Getrocknetes und im Wasserbade erhitztes Erythrozym zersetzt Rubian erst nach zwei Monaten vollständig in Zucker, Rubiafin, Rubiretin und Verantin, ohne Alizarin zu bilden. Bei Mittelwärme getrocknet und gepulvert zersetzt es Rubian in einigen Tagen, bildet Zucker, Rubiafin, Rubiagin und Alizarin, wenig Rubiretin und Verantin. — Die Einwirkung des Erythrozyms auf Rubian wird etwas verändert a. *Durch sehr wenig Schwefelsäure*. Es tritt langsam theilweise Zersetzung ein, Bildung von viel Rubiretin und Verantin, Spuren Alizarin und Rubiagin. b. *Durch kohlensaures Natron*. Es löst sich zur rothen Flüssigkeit. Bei der bald erfolgenden Zersetzung entsteht mehr Alizarin und Rubiafin, kein Rubiagin, mässig viel Rubiretin und Verantin. c. *Durch Aetznatron*. Nicht zu wenig Aetznatron verzögert die Einwirkung, aus der hauptsächlich Rubiretin und Verantin hervorgehen. d. *Durch Bleizucker*. Das Erythrozym wird in braunen Flocken gefällt, aber allmählich tritt Zersetzung ein, Bildung von Rubiafin mit Spuren Alizarin, sehr viel Rubiretin und Verantin. e. *Durch Quecksilberchlorid oder arsenige Säure*. Auch nach mehreren Tagen ist noch Rubian unzersetzt, aber hauptsächlich Verantin und Rubiretin gebildet. f. *Durch Weingeist oder Terpenthinöl*. Sie verzögern die Zersetzung, vermehren die Menge des Rubiretins und Verantins. — Also wird bei verzögerter Einwirkung des Erythrozyms weniger Alizarin und mehr Rubiretin und Verantin gebildet. Kohlensaures Alkali vermehrt den Betrag an Alizarin. Als gleiche Mengen von Rubian mit kohlensaurem Natron und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt durch Erythrozym zersetzt wurden, blieb im ersteren Falle mehr Rubian unverändert und doch wurden 17,7 Proc. vom angewandten Rubian, im zweiten Falle nur 9,5 Proc. an Alizarin erhalten.

Rubianlösung wird nicht verändert durch Hefe, Leim, faulendes Eiweiss. Sie wird durch Emulsin zersetzt, wobei ein Mal viel Alizarin, Rubiretin und Verantin erhalten wurden. Sie wird durch die eiweisshaltige Substanz von *Helianthus tuberosus* unter Bildung von Rubiretin und Verantin theilweis zersetzt.

Verbindungen. — Rubian löst sich sehr leicht in *Wasser*. Die Lösung wird nicht gefällt durch *Säuren*, nicht verändert beim Kochen mit *Phosphorsäure*, *Oxalsäure*, *Essigsäure*, *Weinsäure*, nicht gefällt durch: essigsaure *Thonerde*, *Alaun*, essigsaures *Zinkoxyd*, *Bleizucker*, einfach- und basisch-essigsaures *Kupferoxyd*, *Zweifach-Chlorzinn*, salpetersaures *Quecksilberoxydul*, *Quecksilberchlorid*, *Silbersalpeter*, *Goldchlorid*, aber durch einige dieser Salze dunkler gefärbt. Unreines Rubian wird durch Säuren und Salze in braunen Harz-

63 *

tropfen und Flocken gefällt, die, durch Salze erzeugt, sich in reinem Wasser lösen. — Wässriges Rubian wird durch *Ammoniak* blutroth, beim Kochen unveränderlich, nicht durch Säuren fällbar, durch *Aetznatron* blutroth, nach dem Neutralisiren mit Säuren wieder gelb. Es wird gefällt: durch *Baryt- und Kalkwasser* dunkelroth, in reinem Wasser löslich; es wird durch *Magnesia* dunkelroth gefärbt und löst einen Theil der Magnesia. Es wird durch *Thonerdehydrat*, *Kupferoxyd*- und *Eisenoxydhydrat* völlig oder grösstentheils gefällt. —

Rubian-Bleioxyd. — Man fällt weingeistiges Rubian mit Bleizucker und wenig Ammoniak, so dass noch Rubian in Lösung bleibt und wäscht den hellrothen (auch durch basisch-essigsaures Bleioxyd fällbaren) Niederschlag mit Weingeist.

	Nach Schunck berechnet.		Schunck. Mittel, bei 100°.
56 C	336	26,25	26,02
34 H	34	2,65	2,74
30 O	240	18,76	18,61
6 PbO	670	52,34	52,63
$C^{56}H^{34}O^{30}$,6PbO	1280	100,00	100,00

Schunck nimmt nicht darauf Rücksicht, dass der Kalkgehalt des Rubians mit in diese Verbindung übergehen kann (*Ann. Pharm.* 81, 344).

Rubian löst sich in *Weingeist* etwas weniger als in Wasser. Es löst sich nicht in *Aether*, und wird aus der weingeistigen Lösung durch Aether gefällt.

Aus wässriger Lösung wird Rubian durch *poröse* und *feinvertheilte Körper* niedergeschlagen. So wirken namentlich *Einfach-Schwefelzinn*, weniger stark *Schwefelblei*, *Schwefelkupfer*, insbesondere wenn diese in der Rubianlösung selbst gebildet werden, *Russ*, und vor allen *Thierkohle*. Durch Auskochen mit Weingeist lässt sich diesen Substanzen das Rubian entziehen, der Thierkohle jedoch nur dann vollständig, wenn man wenig Kohle auf viel Rubian anwandte. — Rubian färbt mit Alaunbeize vorbereitete Zeuge hellorange, mit Eisenbeize hellbraun, andere gebeizte Zeuge wenig.

Rubiansäure.

$C^{52}H^{29}O^{27}$.

Ed. Schunck (1856). *N. Phil. Mag. J.* 12, 200 und 270; *J. pr. Chem.* 70, 154. — Vorläufige Anzeige. *Chem. Gaz.* 1855, 357; *J. pr. Chem.* 67, 154.

Rubianinsäure.

Bildung. (Vergl. VII, 982.) Rubian zerfällt in Berührung mit Luft und wässrigem Ammoniak, Aetznatron, Baryt, Kalk oder zweifach-kohlensaurem Baryt unter Aufnahme von Sauerstoff in rubiansaures Salz, Rubidehydran und Rubihydran. Aehnlich aber schwächer wirkt Bleioxyd.

Darstellung. 1. *Aus Rubian.* Man leitet in die mit überschüssigem Barytwasser versetzte Lösung von Rubian Kohlensäuregas bis zur Umwandlung des Baryts in zweifach-kohlensaures Salz und lässt das Filtrat an der Luft stehen. Nach einiger Zeit bedeckt sich die Flüssigkeit mit dünnen, scharlachrothen, unter dem Mikroskop krystallisch erscheinenden Häuten (Verbindungen von Baryt mit Rubiansäure und Rubidehydran), von denen bei längerem Stehen, dann beim Ein-

dampfen der Flüssigkeit noch mehr, zuletzt in Gestalt rother Flocken gewonnen wird, während in dem braungelben Filtrat Rubihydran (zuweilen auch Zucker, durch secundäre Zersetzung entstanden) gelöst bleibt. Man zerlegt die gesammelten Häute und Flocken mit verdünnter Schwefelsäure, fällt die überschüssige Schwefelsäure mit kohlensaurem Bleioxyd, kocht den Niederschlag wiederholt mit Wasser aus, bis er nur noch schwach röthlich gefärbt ist (er enthält nun noch etwas Rubiadin, durch secundäre Zersetzung entstanden), filtrirt und verdunstet die Lösung, wo mit gelben Nadeln untermengte gelbbraune Masse bleibt, aus welcher kaltes Wasser Rubidehydran auszieht und Rubiansäure als gelbes Pulver lässt. Dieses wird mit kaltem Wasser gewaschen und aus kochendem, nöthigenfalls mit Hülfe von Thierkohle umkrystallisirt.

2. *Aus Krapp, ohne vorgängige Darstellung von Rubian.* — Man fällt mit heissem Wasser bereiteten Krappauszug mit Bleizucker, dann das Filtrat mit Bleiessig, zerlegt letzteren, Rubian und Chlorogenin haltenden Niederschlag mit verdünnter kalter Schwefelsäure, digerirt mit kohlensaurem Bleioxyd und filtrirt. Das Filtrat nach 1 mit Barytwasser, dann mit Kohlensäure behandelt, setzt nach einigem Stehen an der Luft und Eindampfen rubiansauren Baryt und Rubidehydran-Baryt ab, nach 1 zu reinigen, während Rubihydran und Chlorogenin in Lösung bleiben.

Eigenschaften. Citronengelbe, seidenglänzede Nadeln, im unreinen Zustande Körner und krystallische Masse. Schmeckt schwach bitter. Röthet Lackmus.

Berechnung nach Schunck.			Schunck.		
52 C	312	56,01	55,52	bis	56,58
29 H	29	5,20	5,36	„	5,61
27 O	216	38,79	39,12	„	37,81
$C^{52}H^{29}O^{27}$	557	100,00	100,00		100,00

Schunck untersuchte mit Ammoniak, Aetznatron, Kalk und kohlensaurem Baryt dargestellte Rubiansäure. — Ist vielleicht identisch mit Rochleder's Rubery-thrinsäure, vergl. unten.

Zersetzungen. 1. Schmilzt beim *Erhitzen* im Röhrchen oder zwischen 2 Uhrgläsern zur braunrothen Flüssigkeit, die krystallisch erstarrt, bei stärkerer Hitze Dämpfe ausstösst, die sich zu orangefarbenen Nadeln von Alizarin verdichten, und lässt Kohle. — 2. Schmilzt auf Platinblech erhitzt und *verbrennt* unvollständig mit russender Flamme. — 3. Wird durch Kochen mit verdünnter *Schwefelsäure* oder *Salzsäure* in Alizarin und Zucker zerlegt, welches erstere sich in dunkelgelben Flocken ausscheidet. 100 Th. Rubiansäure liefern 42,47 Alizarin, also $C^{52}H^{29}O^{27} + 5HO = 2C^{14}H^{5}O^{4} + C^{24}H^{24}O^{24}$, Schunck (*Rechnung* = 43,44 Proc). Kaltes Vitriolöl löst Rubiansäure mit dunkelrother, kochendes mit dunkelrothbrauner Farbe unter Entwicklung von etwas schwefliger Säure. — 4. Wässrige Rubiansäure wird durch *Chlor* entfärbt, dann milchig getrübt und scheidet bräunlich-gelbe Krystalle aus. — Sie wird durch *Chlorkalklösung* blutroth, dann farblos. — 5. Bildet mit kalter *Salpetersäure* gelbe, beim Kochen unter Entwicklung von Salpetergas farblos werdende Lösung, die beim Verdunsten Oxalsäure und

braunen Syrup lässt. — 6. Wird durch Kochen mit überschüssigen ätzenden *Alkalien* zuerst purpurfarben, dann violett undurchsichtig und gibt nun mit Säuren flockigen Niederschlag von Alizarin, dem bei nicht hinreichend lange fortgesetztem Kochen noch unzersetzte Rubiansäure beigemengt ist, während Zucker in Lösung bleibt. 100 Th. Rubiansäure liefern 45,17 Th. Alizarin (*Rechnung* 43,44 Th., nach der unter 3. angegebenen Gleichung.) — 7. Löst sich in wässrigem *salzsauren Eisenoxyd* beim Kochen mit grünlich-brauner Farbe, erzeugt etwas Eisenchlorür und liefert beim Verdunsten der Lösung etwas schwarzes Pulver, wohl Alizarin-Eisenoxyd. — 8. Wird beim Kochen mit wässrigem salzsauren *Dreifach-Chlorgold* und einigen Tropfen Ammoniak unter Ausscheidung von Gold zerlegt. — 9. Setzt man *Erythrozym* zu in Wasser vertheilter Rubiansäure, so wird sie allmählich in Alizarin und Zucker zerlegt.

Verbindungen. Löst sich leichter in kochendem *Wasser* als in kaltem, daraus krystallisirend. Löst sich unzersetzt in heisser wässriger *Phosphorsäure*, *Essigsäure*, *Oxalsäure* und *Weinsäure*.

Bildet mit den Salzbasen die *rubiansauren Salze*.

Rubiansaures Ammoniak. — Rubiansäure bildet mit Ammoniak schwieriger als mit den wässrigen fixen Alkalien rothe Lösung, die beim Kochen unverändert bleibt, beim Abdampfen das Ammoniaksalz als rothes Gummi lässt, welchem etwas freie Rubiansäure beigemengt ist. — Wird in Nadeln, dem Kalisalz ähnlich, erhalten durch Zusatz von kohlensaurem Ammoniak zu kochender wässriger Rubiansäure und Erkälten der Lösung. — Verliert beim Trocknen kein Ammoniak. Wird durch heisses Wasser wie das Kalisalz zerlegt.

Rubiansaures Kali. — Concentrirte wässrige Rubiansäure wird durch Kalilauge lebhaft kirschroth und bleibt klar; durch kohlensaures Kali werden aus ihr dunkle Nadeln des Kalisalzes gefällt, die nach dem Waschen und Trocknen seideglänzend und flohfarben erscheinen und im Wasserbade oder Vacuum vorübergehend hellroth werden. Wird durch kaltes, leichter durch kochendes Wasser unter Ausscheidung von freier Rubiansäure zersetzt.

Berechnung nach SCHUNCK.			SCHUNCK. Bei 100°, Mittel.
52 C	362	52,42	52,02
28 H	28	4,70	4,84
26 O	208	34,97	35,56
KO	47,2	7,91	7,58
$C^{52}KH^{28}O^{27}$	645,2	100,00	100,00

Rubiansaures Natron. — Heisse wässrige Rubiansäure mit ätzendem oder kohlensaurem Natron versetzt, scheidet beim Erkalten hellrothe Körner des Natronsalzes aus, die in kaltem Wasser schwer, in heissem mit rother Farbe löslich sind und sich beim Erkalten als dicke Gallerte ausscheiden, in der sich allmählich Krystalle von Rubiansäure bilden.

Rubiansaurer Baryt. — a. *Einfach.* — 1. Barytwasser fällt

wässrige Rubiansäure karmoisinroth und entfärbt sie. Der Niederschlag löst sich beim Einleiten von Kohlensäure mit gelber Farbe, und scheidet sich beim Stehen der Lösung an der Luft in mikroskopisch-krystallischen Häuten aus. — 2. Man fällt rubiansaures Kali mit salzsaurem Baryt, wäscht den rothen Niederschlag und trocknet ihn im Vacuum.

	Nach 2.		Schunck. Mittel.
52 C	362	49,24	48,63
29 H	29	4,57	4,75
27 O	216	34,11	34,93
BaO	76,5	12,08	11,69
$C^{52}BaH^{28}O^{27}$ + Aq.	683,5	100,00	100,00

b. *Anderthalb?* — Der rothe Niederschlag, welchen ammoniakalische Rubiansäure in salzsaurem Baryt erzeugt, verliert beim Waschen Baryt und hält 3 At. Säure auf 2 At. Baryt.

Rubiansaurer Kalk. — Kalkwasser fällt aus wässriger Rubiansäure hellrothen, in Kohlensäure löslichen Niederschlag, der nicht beim Verdunsten der Kohlensäure, sondern erst beim Abdampfen der Lösung zur Trockne wieder erscheint.

Rubiansaures Bleioxyd. — Weingeistige, nicht aber wässrige Rubiansäure fällt aus Bleizuckerlösung rothe, in reinem Wasser lösliche Flocken. — Weingeistige Rubiansäure mit Ammoniak und ungenügenden Mengen Bleizuckerlösung versetzt, gibt rothe Flocken, nach dem Waschen mit Weingeist, Trocknen im Vacuum, dann im Wasserbade = 7PbO, $2C^{52}H^{27}O^{25}$. — Aus Bleiessig fällt weingeistige Rubiansäure einen Niederschlag = 9PbO, $C^{52}H^{28}O^{26}$, nach dem Auflösen in weingeistiger Essigsäure und Fällen mit Ammoniak 6 At. Bleioxyd auf 1 At. Rubiansäure haltend.

Wässrige Rubiansäure wird durch *Thonerdehydrat*, nicht aber durch essigsaure Thonerde, durch *Eisenoxydhydrat*, nicht durch salzsaures Eisenoxyd gefällt. — *Essigsaures Kupferoxyd* erzeugt in wässriger und weingeistiger Rubiansäure bräunlich-rothe Fällung, löslich in siedender Essigsäure.

Rubiansaures Silberoxyd. — Salpetersaures Silberoxyd verändert kochende wässrige Rubiansäure nicht, aber fällt auf Zusatz von Ammoniak rothbraune Flocken, unter dem Mikroskop krystallisch erscheinend, die mit Ammoniak rothe, auch beim Kochen unveränderliche Lösung bilden. Hält nach dem Waschen mit wenig Wasser, dann mit Weingeist und dem Trocknen im Vacuum 17,58 Proc. AgO ($C^{52}H^{28}O^{26}$,AgO = 17,47 Proc).

Rubiansäure löst sich in *Weingeist*, nicht aber in *Aether*. Sie färbt die gebeizten Zeuge nicht.

Ruberythrinsäure.

$C^{72}H^{40}O^{40}$ oder $C^{56}H^{31}O^{31}$?

ROCHLEDER. An den beim Alizarin (VII, 125) angegebenen Orten.

Vorkommen. In der Krappwurzel. — SCHUNCK fand keine Ruberythrinsäure im Krapp, auch müssen nach ihm bei Darstellung der Ruberythrinsäure Zersetzungsproducte des Rubians erhalten werden.

Darstellung. Man fällt wässrigen Krappwurzelabsud durch Bleizucker, filtrirt den Niederschlag ab (der nach VI, 679 zur Darstellung von Purpurin und Alizarin dient) und fällt das Filtrat mit nicht überschüssigem Bleiessig, wo dunkel-fleischfarbener, fast ziegelrother Niederschlag entsteht, der Ruberythrinsäure, Rubichlorsäure, wenig Citronsäure und Phosphorsäure hält. Man vertheilt denselben in Wasser, zersetzt ihn mit Hydrothion, filtrirt die hauptsächlich Rubichlorsäure haltende Lösung vom Schwefelblei ab, bei welchem die Ruberythrinsäure bleibt und welchem man sie, nach kurzem Auswaschen des Niederschlages, durch Auskochen mit Weingeist entzieht. Die weingeistige Lösung auf $^1/_8$ verdunstet, mit Wasser und wenig Barytwasser versetzt, scheidet wenig weissen Niederschlag ab, worauf Zusatz von mehr Barytwasser aus dem Filtrat ruberythrinsauren Baryt in dunkel-kirschrothen Flocken fällt. Diese werden gesammelt, in verdünnter Essigsäure gelöst, mit Ammoniak fast ganz neutralisirt und mit Bleiessig gefällt, wo zinnoberrothes Bleisalz niederfällt, das man mit verdünntem Weingeist wäscht und unter Weingeist mit Hydrothion zerlegt. Die Flüssigkeit mit dem Schwefelblei zum Sieden erhitzt, heiss filtrirt und verdunstet, scheidet hellgelbe Krystalle von Ruberythrinsäure ab, durch Auspressen und Umkrystallisiren aus wenig kochendem Wasser zu reinigen. 25 Pfd. Krapp liefern 1 Gramm Säure, levantinischer mehr als in Europa gebauter.

Eigenschaften. Seidenglänzende gelbe Säulen. Verliert nach dem Trocknen im Vacuum bei 100° nicht an Gewicht. Schmeckt schwach.

Berechnung nach ROCHLEDER.						ROCHLEDER.
Früher.			Später.			
72 C	432	54,54	56 C	336	54,64	54,48
40 H	40	5,05	31 H	31	5,04	5,16
40 O	320	40,41	31 O	248	40,32	40,36
$C^{72}H^{40}O^{40}$	792	100,00	$C^{56}H^{31}O^{31}$	615	100,00	100,00

ROCHLEDER schwankt zwischen beiden Formeln. Er hält KUHLMANN's, HIGGIN's und SCHUNCK's Xanthin (Chlorogenin), und RUNGE's Krappgelb für unreine Ruberythrinsäure. Wahrscheinlicher ist ihre Identität mit SCHUNCK's (später dargestellter) Rubiansäure, von der sie sich aber durch ihre Zusammensetzung und ihre Löslichkeit in Aether unterscheidet.

Zersetzungen. 1. Trübt sich beim Erhitzen ihrer wässrigen Lösung mit *Salzsäure* und bildet beim Kochen gelbe Gallerte, die sich zu Alizarinflocken zusammenballt, während Zucker in Lösung bleibt. $C^{72}H^{40}O^{40} = C^{12}H^{10}O^{10} + 3C^{20}H^6O^6 + 12HO$, oder $C^{56}H^{31}O^{31} = 2C^{20}H^6O^6 + 1^1/_3C^{12}H^{12}O^{12} + 3HO$. ROCHLEDER. — 2. Wird die blut-

rothe Lösung der Ruberythrinsäure in wässrigen *Alkalien* gekocht, so nimmt sie die Farbe von alkalischen Alizarinlösungen an und lässt auf Zusatz von Säure Alizarin fallen. — 3. Wird durch *Emulsin* nicht verändert.

Verbindungen. Löst sich schwierig in kaltem, leicht in heissem *Wasser*.

Löst sich in wässrigen *Alkalien* mit dunkelblutrother Farbe. Die wässrige Säure fällt *Barytwasser* dunkel-kirschroth, flockig, *Alaunlösung* nach dem Zufügen von Ammoniak zinnoberroth.

Ruberythrinsaures Bleioxyd. — Man fällt wässrige, mit wenig Weingeist versetzte Ruberythrinsäure mit Bleiessig, erhitzt und wäscht den Niederschlag mit weingeisthaltigem Wasser. Zinnoberrothes Pulver.

Berechnung nach Rochleder.						Rochleder.
Früher.			Später.			Im Vacuum.
72 C	432	22,97	14 C	84	22,70	22,74
37 H	37	1,86	7 H	7	1,89	2,00
37 O	296	15,75	7 O	56	15,13	15,82
10 PbO	1120	59,32	2 PbO	224	60,20	59,44
$C^{72}H^{37}O^{37}$,10PbO	1885	100,00	$C^{14}H^{7}O^{7}$,2PbO	371	100,00	100,00

$C^{14}H^{7}O^{7}$,2PbO = $\frac{1}{4}C^{56}H^{28}O^{28}$,$\frac{1}{2}$PbO. Rochleder.

Ruberythrinsäure löst sich in kochendem wässrigen *Eisenchlorid* mit dunkelbraunrother Farbe und wird durch Salzsäure gefällt.

Löst sich in *Weingeist* und *Aether* mit goldgelber Farbe.

Anhang zu Rubian, Rubian- und Ruberythrinsäure.

1. Rubihydran.

$C^{56}H^{39}O^{35}$?

Ed. Schunck. *J. pr. Chem.* 70, 166.

Bleibt bei Zersetzung von Rubian mit 2fach-kohlensaurem Baryt, behufs Darstellung von Rubiansäure und Rubidehydran nach Abscheidung der Barytverbindungen dieser Körper in Lösung und wird folgendermassen rein erhalten.

1. Man versetzt das nach (VII, 984) 1 erhaltene braungelbe Filtrat zur Entfernung etwa unzersetzten Rubians nochmals mit Barytwasser, leitet wieder Kohlensäure ein und entfernt die sich beim Verdampfen ausscheidenden rothen Flocken. Das Filtrat mit Bleiessig versetzt gibt rothen Niederschlag, der ausgewaschen, mit kalter verdünnter Schwefelsäure zerlegt, und zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure mit kohlensaurem Bleioxyd versetzt wird. Man entfernt die entstandenen Niederschläge, leitet Hydrothion in das Filtrat, filtrirt vom Schwefelblei ab und verdunstet.

2. Man fällt die nach (VII, 985) 2 erhaltene Lösung von Rubihydran und Chlorogenin nochmals mit Bleiessig, wäscht den Niederschlag mit Wasser, löst ihn in Essigsäure und fällt wieder mit Ammoniak. Der so erhaltene Bleiniederschlag ist frei von Chlorogenin und wird zur Darstellung des Rubihydrans wie der nach 1 erhaltene durch Schwefelsäure zerlegt. Hält das Rubihydran

noch Chlorogenin beigemengt, so wird seine Lösung beim Kochen mit Salzsäure oder Schwefelsäure grün.

Eigenschaften. Braungelbes, durchsichtiges Gummi von bitterem Geschmack. Verliert erst nach langem Erhitzen im Wasserbade alles Wasser, ist dann brüchig und leicht zu pulvern, wird an der Luft rasch feucht und weich.

			SCHUNCK.
56 C	336	51,29	51,50
39 H	39	5,95	6,00
35 O	280	42,76	42,50
$C^{56}H^{39}O^{35}$	655	100,00	100,00

Rubihydran = Rubian + 5 At. Aq.

Bei anderen Versuchen erhielt SCHUNCK den Formeln $C^{56}H^{39}O^{35}$ + 3 Aq. und + 6 Aq. entsprechende Zahlen.

Zersetzungen. — 1. Gibt beim *Erhitzen* im Glasrohr weniger krystallisches Sublimat als Rubian. — 2. Trübt sich beim Kochen mit verdünnter *Schwefelsäure* oder *Salzsäure*, setzt gelbe Flocken und braune Harztropfen ab, so dass nach längerem Kochen die Lösung endlich farblos wird, unter vollständiger Zersetzung in Rubiretin, Verantin, Rubiadin, wenig Alizarin und in Zucker. — 3. Bildet beim Kochen mit wässrigem *Aetzkali* oder *Natron* anfangs rothe, dann unter Ausscheidung wenig purpurfarbener Flocken gelblichbraun werdende Lösung, die mit Säuren unter Entfärbung gelben flockigen Niederschlag gibt, der dieselben Substanzen enthält, wie der beim Kochen von Rubihydran mit Salzsäure entstehende. Dabei entsteht keine Rubiansäure, wie bei gleicher Behandlung von Rubian. — 4. Liefert mit *Chlor* dieselben Producte wie Rubian.

Verbindungen. Löst sich leicht in *Wasser*. Wird durch kochende *Phosphorsäure*, *Oxalsäure*, *Essigsäure* und *Weinsäure* nicht verändert. Wird durch Metallsalze, mit Ausnahme des basisch-essigsauren Bleioxyds, nicht gefällt.

Rubihydran-Bleioxyd. — Bleiessig erzeugt in wässrigem Rubihydran bräunlichrothen Niederschlag, minder feurig als der in Rubian und Rubidehydran-lösungen entstehende; die überstehende Flüssigkeit ist hellgelb und durch Ammoniak in blassrothen Flocken fällbar. — Fällt man weingeistiges Rubihydran mit Ammoniak und ungenügender Menge Bleizucker, so hält der mit Weingeist gewaschene Niederschlag nach dem Trocknen im Vacuum, dann im Wasserbade 20,98 Proc. C, 2,48 H und 59,18 PbO, also C und H in dem Verhältniss wie Rubihydran = $C^{57}H^{39}O^{35}$, aber Bleioxyd nicht in einfachem Atomverhältniss.

Rubihydran löst sich nicht sehr leicht in *Weingeist*.

2. Rubidehydran.

$C^{56}H^{32}O^{28}$.

ED. SCHUNCK. *J. pr. Chem.* 70, 162.

Man reinigt nach (VII, 985) durch Zersetzung von Rubian mit 2fach-kohlensaurem Baryt (Ammoniak, Kalk- oder Barytwasser) erhaltene Rubidehydranlösung durch Abdampfen, Wiederauflösen in kaltem Wasser und Fällen der wieder zum Syrup verdunsteten Lösung mit Weingeist, wo sich röthlich-gelbe klebrige Masse und schwefelsaure Salze ausscheiden. Die von diesen abfiltrirte Lösung lässt beim Verdunsten Rubidehydran, welches aber noch schwefelsaure Salze von Kalk, Magnesia und Natron enthält, von denen es SCHUNCK wegen Furcht vor Zersetzung nicht reinigt.

Eigenschaften. Röthlich-gelbes, durchsichtiges Gummi. Nicht zerfliesslich. Schmeckt stark bitter.

Berechnung nach SCHUNCK.			SCHUNCK. Mittel.
56 C	336	56,75	56,50
32 H	32	5,40	5,65
28 O	224	37,85	37,85
$C^{56}H^{32}O^{28}$	592	100,00	100,00

Rubidehydran = Rubian + 2 At. Aq.

Nach Abzug von Asche. Mit 2fach-kohlensaurem Baryt, mit Ammoniak, Kalk und Aetzbaryt bereitetes Rubidehydran gab gleiche Resultate.

Zersetzungen. Wird durch Kochen mit verdünnter *Salzsäure* oder *Schwefelsäure* in ein Gemenge von Zucker, Alizarin, Rubiadin, etwas Verantin und Rubiretin zerlegt, ohne dass Rubianin entsteht. — Bildet beim Kochen mit *Alkalien* purpurrothe Lösung, aus der Säuren gelbe Flocken ausscheiden. Dabei entsteht (auch bei Anwendung von Aetzbaryt) keine Rubiansäure. — Liefert mit wässrigem *Chlor* dieselben Producte wie Rubian.

Verbindungen. Löst sich in *Wasser* mit gelber Farbe. Die Lösung wird durch Metallsalze, mit Ausnahme des basisch-essigsauren Bleioxyds, nicht gefällt.

Rubidehydran-Bleioxyd. — Weingeistiges Rubidehydran fällt weingeistigen Bleizucker roth. — Man vermischt sehr concentrirtes wässriges Rubidehydran mit weingeistigem Bleizucker, filtrirt den rothen Niederschlag ab, fällt das Filtrat mit wenig Ammoniak und wäscht den Niederschlag mit Weingeist.

Hält nach dem Trocknen im Wasserbade 29,2 Proc. C, 2,85 H, 47,73 PbO und 1,47 MgO, welche letztere SCHUNCK als Bleioxyd vertretend ansieht, daher er die Formel $5PbO,C^{56}H^{32}O^{28}$ aufstellt.

Chlorrubian.

$C^{44}ClH^{27}O^{24}$.

ED. SCHUNCK (1855). *N. Phil. Mag. J.* 12, 200 u. 270; *J. pr. Chem.* 70, 169. Vorläuf. Anzeige: *Chem. Gaz.* 1855, 357; *J. pr. Chem.* 67, 154; *Pharm. Centr.* 1855, 785.

Bildung. Beim Einwirken von Chlor auf wässriges Rubian, vergl. VII, 982.

Darstellung. Man fällt wässrigen Krappauszug mit Bleizucker, das Filtrat mit Ammoniak, zerlegt den hierbei entstehenden rothen Niederschlag durch Schwefelsäure und leitet in das Filtrat Chlorgas. Man trennt die bei der ersten Einwirkung des Chlors niederfallenden schmutziggelben Flocken eines leichtschmelzbaren Harzes durch Filtriren, sammelt die bei weiterem Einleiten von Chlor niederfallenden reingelben Flocken von Chlorrubian und krystallisirt sie aus heissem Weingeist um.

Eigenschaften. Aus verdünnter weingeistiger Lösung krystallisirt: hell pomeranzenfarbene Nadeln von bitterem Geschmack; aus concentrirter weingeistiger oder heisser wässriger niedergefallen: körnig-amorphe Kugeln. Neutral.

Berechnung nach SCHUNCK.			SCHUNCK. Mittel. Bei 100°.
44 C	264	50,92	51,18
Cl	35,5	6,82	6,38
27 H	27	5,20	4,93
24 O	192	37,06	37,51
$C^{44}ClH^{27}O^{24}$	518,5	100,00	100,00

Zersetzungen. — 1. Schmilzt beim *Erhitzen* im Röhrchen zur braunen Flüssigkeit, gibt weisses krystallisches Sublimat und lässt Kohle. — 2. Schmilzt und *verbrennt* auf Platinblech mit rauchender grünlicher Flamme, viel Kohle lassend. — 3. Wird durch wässriges *Chlor* allmählich in farbloses Perchlorrubian verwandelt. — 4. Bildet mit kochender verdünnter *Schwefelsäure* oder *Salzsäure* anfangs gelbe Lösung, die bei fortgesetztem Kochen milchig wird und gelbe Flocken von Chlorrubiadin ausscheidet, während Zucker in Lösung bleibt. $C^{44}ClH^{27}O^{24} = C^{32}ClH^{12}O^{9} + C^{12}H^{12}O^{12} + 3HO$. — 5. Bildet mit wässrigem *Aetznatron* blutrothe Lösung, die nach einigem Erhitzen dunkel-rothbraune Flocken von Oxyrubian (vergl. dieses) ausscheidet, während Zucker, dessen Zersetzungsproducte und Verantin, Rubiretin und Rubiadin gelöst bleiben. Die nach dem Abfiltriren des Oxyrubians bleibende rothe Flüssigkeit gibt mit verdünnter Schwefelsäure einen gelblich-braunen Niederschlag und ein Filtrat, welches (nach dem Sättigen mit kohlensaurem Bleioxyd und Abfiltriren des schwefelsauren Bleioxyds) beim Verdunsten schwefelsaures Natron, Kochsalz und braunen Zuckersyrup lässt. — Der durch verdünnte Schwefelsäure erzeugte gelblich-braune Niederschlag wird durch Weingeist bis auf einen Theil (a) gelöst, die Lösung gibt mit Bleizucker eine braune Fällung (b), die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit mit Wasser gelbe Flocken (c). — a ist dunkelbraun, getrocknet schwarz und hält 67,56 Proc. C, 4,1 H und 28,35 O, ist also wohl ein Zersetzungsproduct des Zuckers und MULDER's Ulminsäure verwandt. — b gibt nach dem Auswaschen mit Weingeist beim Kochen mit Salzsäure braune Flocken, die an kalten Weingeist Rubiretin oder ähnliches abtreten, während Verantin bleibt, nach dem Lösen in weingeistigem Ammoniak und Fällen mit Essigsäure 64,8 Proc. C und 4,3 H haltend. — c gibt an Weingeist unreines Rubiadin (mit 68,86 Proc. C u. 5,4 H) ab und lässt wenig braune Flocken. — 6. Chlorrubian in Kalilauge gelöst reducirt salzsaures *Dreifach-Chlorgold* in der Kälte.

Löst sich in kochendem *Wasser* mit gelber Farbe.

Bildet mit den *kohlensauren Alkalien* blutrothe, klare Lösung (vergl. oben), mit *Barytwasser* beim Kochen dunkelrothe Flocken, mit *Chlorcalcium* und Ammoniak hellrothen Niederschlag, in beiden Fällen wird die überstehende Flüssigkeit fast farblos. Wässriges Chlorrubian fällt nicht *essigsaure Thonerde*, nicht *salzsaures Eisenoxyd*, aber festes Chlorrubian löst sich in kochendem Eisenchlorid mit bläulich-gelber, dann dunklerer Farbe und scheidet endlich schwarzes Pulver aus. Es fällt in Weingeist gelöst nicht weingeistigen *Bleizucker*, nicht *essigsaures Kupferoxyd*, aber wässriges Chlorrubian erzeugt mit *Bleiessig* hellrothen Niederschlag und rothe Flüssigkeit.

Chlorubian löst sich in *Weingeist*. Es färbt gebeizte Zeuge nicht.

Anhang zu den Glucosiden des Krapps. Bei Zerlegung derselben auftretende, oder im Krapp fertig gebildete Stoffe.

1. Rubiacin.

$C^{32}H^{11}O^{10}$.

RUNGE. *J. pr. Chem.* 5, 367.
ROBIQUET. *Ann. Chim. Phys.* 63, 311.
HIGGIN. *Phil. Mag. J.* 33, 282; *J. pr. Chem.* 46, 1.
ED. SCHUNCK. An den beim Rubian unter 1 und 3 angegebenen Orten.

Krapporange. — Von RUNGE und ROBIQUET beobachtet, von SCHUNCK untersucht. Es bleibt zweifelhaft, ob HIGGIN's Rubiacin derselbe Körper ist, den SCHUNCK mit diesem Namen bezeichnet.

Vorkommen. In der Krappwurzel. Vielleicht als löslicher Rubiacin-Kalk, aus dem sich beim Sauerwerden des Krappauszuges Rubiacin ausscheidet. SCHUNCK.

Bildung. 1. Beim Einwirken von Hydrothion-Alkalien auf Rubiacinsäure. SCHUNCK. — 2. HIGGIN's Xanthin geht beim Stehen des wässrigen Krappauszuges zuerst in Rubiacin, dann in Alizarin über. HIGGIN. — 3. Beim Erwärmen der Lösung von Xanthin in Vitriolöl, bis diese karmoisinroth wird. HIGGIN.

Darstellung. a. *Aus Krapp.* Nach HIGGIN vergl. VII, 130.

1. Findet sich zum Theil in dem durch Säuren nach VII, 980, (Darstellung von Rubian) im Krappabsud hervorgebrachten Niederschlage, zum Theil in dem mit Wasser erschöpften Rückstande der Wurzel, kann aber erst nach vorhergegangener Umwandlung in Rubiacinsäure, durch Reduction dieser im reinen Zustande gewonnen werden. Vergl. VII, 980 und 995. SCHUNCK.

3. Man zieht die von Parenchym befreite Krappwurzel *(le meditullium ligneux)* mit kaltem Aether aus, und destillirt aus dem Auszuge $^3/_4$ des Aethers ab, wo sich am Boden der Retorte Rubiacin als orangegelber krystallischer Bodensatz abscheidet. ROBIQUET.

4. Man weicht nicht zerkleinerte, abgespülte Krappwurzeln bei 15° mit 8 Theilen Wasser 16 Stunden ein, dann den Rückstand nochmals mit ebensoviel Wasser. Die vereinigten Auszüge setzen nach 4 bis 6 Stunden kleine Krystalle von Krapporange ab, die man sammelt, mit kaltem Wasser wäscht und aus kochendem Weingeist umkrystallisirt, bis eine Probe in Vitriolöl mit rein gelber Farbe löslich ist. RUNGE. SCHUNCK erhielt Rubiacin, als er zerriebenen Krapp mit wenig kaltem Wasser auf einem Tuche auszog, die nach 12stündigem Stehen aus der sauer gewordenen Flüssigkeit ausgeschiedenen Krystalle sammelte (bei längerem Stehen scheidet sich auch Verantin ab) und durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure (welche Rubiacin nicht angreift) und Umkrystallisiren aus Weingeist reinigte.

b. *Aus Rubiacinsäure.* Man versetzt die kochende wässrige Lösung von rubiacinsaurem Kali mit wenig überschüssigem Aetzkali, leitet längere Zeit Hydrothion ein und fällt mit Chlorbarium. Der purpurfarbene Niederschlag von Rubiacin-Baryt, nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser mit Salzsäure zersetzt, lässt Rubiacin zurück, durch Auflösen in kochendem Weingeist und Umkrystallisiren zu reinigen. SCHUNCK.

c. *Aus der Farbebrühe der Krappfärbereien.* Man versetzt die Flüssigkeit mit Salzsäure, behandelt den Niederschlag mit kochendem Weingeist, löst das aus der entstehenden tiefgelben Lösung sich beim Abkühlen absetzende, orangefarbene Pulver wieder in siedendem Weingeist, fügt Zinnoxydulhydrat hinzu und filtrirt heiss, wo sich beim Erkalten Rubiacin in hellgelben Nadeln ausscheidet.

Eigenschaften. Dem Jodblei ähnliche, prächtige Tafeln und Nadeln von starkem, röthlich-grünem Glanze. SCHUNCK. Gelbes krystallisches Pulver. RUNGE. Aus feinen Nadeln bestehende, gelbe, papierartige Blätt-

chen. ROBIQUET. Verflüchtigt sich bei vorsichtigem Erhitzen vollständig und sublimirt in gelben Schuppen. SCHUNCK. — Beim Sublimiren bleibt Kohle. RUNGE. ROBIQUET. HIGGIN.

			SCHUNCK. a.	b. Mittel.
32 C	192	67,84	67,01	67,10
11 H	11	3,88	3,28	4,00
10 O	80	28,28	29,71	28,90
$C^{32}H^{11}O^{10}$	283	100,00	100,00	100,00

Früher nach SCHUNCK $C^{31}H^{9}O^{10}$, aus Analyse a. berechnet.

Zersetzungen. 1. Schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech und *verbrennt* ohne Rückstand mit russender Flamme. SCHUNCK. — 2. Wird durch Erhitzen mit *Vitriolöl* dunkelbraun und durch Wasser als braunes Pulver ohne färbende Eigenschaften gefällt. HIGGIN. Vergl. unten. — 3. Löst sich in verdünnter kochender *Salpetersäure* unverändert, wird durch Kochen mit concentrirter schwierig zersetzt. — 4. Wird durch kochendes wässriges *salzsaures* oder *salpetersaures Eisenoxyd* anfangs unverändert gelöst, bei längerem Kochen in Rubiacinsäure verwandelt. — 5. Scheint durch *Hydrothion-Alkalien* in Rubiafin umgewandelt zu werden. Rubiacinsäure mit Hydrothion behandelt, geht nach früheren Versuchen SCHUNCK's in Rubiacin über, bei späteren wurde dem Rubiacin oder Rubiafin ähnliche Substanz erhalten, welche 70,24 Proc. C, 4,64 H und 25,12 O hielt, also $C^{32}H^{12,5}O^{8,5}$, d. h. Rubiafin — $\frac{1}{2}$ At. Aq. war, daher SCHUNCK annimmt, die Rubiacinsäure werde erst in Rubiacin, dann dieses in Rubiafin verwandelt.

Verbindungen. Löst sich in kochendem *Wasser* wenig mit röthlichgelber, (bernsteingelber, HIGGIN) Farbe und krystallisirt beim Erkalten. SCHUNCK u. A.

Löst sich wenig in verdünnten *Säuren.* HIGGIN.

Löst sich in *Vitriolöl,* auch beim Kochen ohne Zersetzung mit gelber Farbe, durch Wasser fällbar. SCHUNCK. Vergl. oben. Die Lösung in kaltem Vitriolöl ist gelb, RUNGE, rothgelb, ROBIQUET, orangegelb, HIGGIN.

Löst sich in *Ammoniak* mit bräunlicher Farbe. ROBIQUET. — Löst sich in warmer ammoniakalischer Lösung von *schwefelsaurem Ammoniak.* HIGGIN.

Löst sich in *Aetzalkalien* mit rosenrother, RUNGE, ROBIQUET, mit schön karmoisinrother Orseillefarbe, HIGGIN, mit Purpurfarbe, durch Säuren fällbar. SCHUNCK.

Bildet mit *kohlensaurem Natron* orangefarbene, RUNGE, beim Kochen blutrothe Lösung, die beim Erkalten rothe Flocken ausscheidet. SCHUNCK.

Bildet mit *Kalk* sehr lösliche Verbindung, HIGGIN, SCHUNCK. Die Lösung des Rubiacins in Ammoniak fällt *salzsauren Baryt* und *Kalk* schmutzig roth. SCHUNCK.

Löst sich beim Kochen mit *Alaunlösung* mit heller Orangefarbe, RUNGE, ohne Stich ins rothe, und wird durch Schwefelsäure in grünlich gelben Flocken gefällt. Beim Erkalten der Alaunlösung entsteht keine Trübung, falls nicht gleichzeitig viel Alizarin vorhanden ist, in welchem

Falle das meiste Rubiacin mit niederfällt. HIGGIN. *Thonerdehydrat* färbt sich in weingeistigem Rubiacin orange und fällt es vollständig. Der Niederschlag löst sich in Aetzkali leicht mit Purpurfarbe. SCHUNCK.

Rubiacin-Bleioxyd. — Weingeistiges Rubiacin fällt weingeistigen Bleizucker dunkelroth. SCHUNCK.

			SCHUNCK.
96 C	576	33,05	33,05
33 H	33	1,89	1,80
30 O	240	13,78	14,41
8 PbO	896	51,28	50,74
$3C^{32}H^{11}O^{10}$,8PbO	1745	100,00	100,00

Rubiacin löst sich wenig in kaltem, reichlicher in kochendem *Weingeist*, durch Wasser in gelben Flocken fällbar. SCHUNCK. Es löst sich kaum in kaltem, wenig mit goldgelber Farbe in kochendem Weingeist. ROBIQUET. Löst sich leicht in *Weingeist*. HIGGIN.

Löst sich leicht in *Aether*, ROBIQUET, HIGGIN, wenig in *Essigsäure*. ROBIQUET. Färbt gebeizte Zeuge wenig, SCHUNCK, nicht, HIGGIN, glänzend orangegelb. RUNGE.

2. Rubiafin.

$C^{32}H^{13}O^{9}$.

SCHUNCK. *J. pr. Chem.* 59, 465.

Bildung. Bei der Gährung des Rubians. Vergl. VII, 983.

Darstellung. Vergl. VII, 130.

Gelbe, glänzende Platten und Nadeln, bisweilen stern- oder fächerförmige Massen, die sich beim Erhitzen, gegen Wasser, Schwefelsäure, Salpetersäure, Alkalien, Bleizucker und essigsaures Kupferoxyd wie Rubiacin verhalten, und wie dieses mit salpetersaurem Eisenoxyd Rubiacinsäure bilden, daher sich das Rubiafin nur durch seine Zusammensetzung vom Rubiacin unterscheidet.

			SCHUNCK.
32 C	192	69,31	69,30
13 H	13	4,69	4,56
9 O	72	26,00	26,14
$C^{32}H^{13}O^{9}$	277	100,00	100,00

3. Rubiacinsäure.

$C^{32}H^{9}O^{17}$.

ED. SCHUNCK (1848). *Ann. Pharm.* 66, 201; Ausz. *Pharm. Centr.* 1848, 609 und 625; *Compt. chim.* 1849, 215. — *N. Phil. Mag. J.* 5, 410 u. 495; *J. pr. Chem.* 59, 453; Ausz. *Ann. Pharm.* 87, 344.

Bildung. Beim Kochen von Rubiafin oder Rubiacin mit wässrigem salzsauren oder salpetersauren Eisenoxyd.

Darstellung. *Aus Krapp.* Vergl. VII, 980 und unten. — *Aus der Farbebrühe, in welcher mit Krapp gefärbt wurde und die noch Krapp enthält.* — Man fügt zu dieser braunen und schlammigen Flüssigkeit, aus der die Holztheilchen des Krapps entfernt sind, Salzsäure, kocht die nieder-

fallenden braunen Flocken anhaltend mit salpetersaurem Eisenoxyd, so lange sich noch etwas löst, fällt das dunkelrothbraune Filtrat mit Säure und erhält einen gelben Niederschlag, der ein Gemenge (oder eine Verbindung, vergl. unten VII, 997) von Rubiacin und Rubiacinsäure ist. Dieses Gemenge, oder das nach (VII, 980) gewonnene rohe Rubiacin kocht man längere Zeit mit wässrigem salpetersauren Eisenoxyd, fällt mit Salzsäure und wäscht den Niederschlag zuerst mit Wasser, dann mit kochendem Weingeist aus, wo sich das unverändert gebliebene Rubiacin im Weingeist löst, die gebildete Rubiacinsäure zurückbleibt. Durch Abdampfen der weingeistigen Lösung und wiederholtes Kochen des Rückstandes mit salpetersaurem Eisenoxyd wird endlich alles Rubiacin in die Säure verwandelt. Die so, oder bei Darstellung des Rubians (VII, 129) gewonnene Rubiacinsäure wird durch Auflösen in siedendem wässrigen kohlensauren Kali, Filtriren und Verdunsten der Lösung in Kalisalz verwandelt, welches man durch Umkrystallisiren reinigt und durch Salzsäure zerlegt. Ist der so erhaltenen Rubiacinsäure Rubiacin beigemengt, so wird bei vorsichtigem Erhitzen zwischen 2 Uhrgläsern reichliches gelbes Sublimat erhalten, von dem reine Säure nur eine Spur gibt.

Eigenschaften. Nicht krystallisches, citronengelbes Pulver.

			SCHUNCK. Früher. Mittel.	SCHUNCK. Später. Mittel.
32 C	192	56,97	57,28	57,59
9 H	9	2,67	2,47	2,87
17 O	136	40,36	40,25	39,54
$C^{32}H^9O^{17}$	337	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech und verbrennt mit heller Flamme ohne Rückstand. — 2. Gibt beim *Erhitzen* im Röhrchen Dämpfe und Oel, aber kein krystallisches Sublimat. Zwischen Uhrgläsern wird eine Spur Sublimat erhalten u. viel Kohle, vergl. oben. 3. Löst sich in kaltem *Vitriolöl* zur gelben, durch Wasser fällbaren Flüssigkeit, in heissem unter Zersetzung, sofern die Lösung nicht mehr durch Wasser gefällt wird. — 4. Wird durch concentrirte *Salpetersäure* mit gelber Farbe gelöst, beim Erwärmen unter Salpetergasentwicklung zersetzt. — 5. Wird in alkalischer Lösung durch *Hydrothion* in Rubiacin und dann in Rubiafin verwandelt. — 6. Wird durch Kochen mit *chromsaurem Kali* und *Schwefelsäure* nicht verändert.

Verbindungen. Löst sich nur wenig in kochendem *Wasser*, dasselbe gelb färbend.

Löst sich in wässrigem *Eisenchlorid* und wird durch Säuren daraus in Flocken gefällt.

Bildet mit den Salzbasen die *rubiacinsauren Salze* = $C^{32}MH^8O^{17}$ nach SCHUNCK. Das wässrige rubiacinsaure Kali fällt *Chlorbarium* gelb, *Chlorcalcium* orangefarben, krystallisch, *Alaun* gelb, *Bleizucker* roth, *schwefelsaures Eisenoxydul* grünlich-grau. Es erzeugt mit *Eisenchlorid* rothbraune Flüssigkeit und geringen Niederschlag von gleicher Farbe. Es fällt *Kupfervitriol* dunkelroth, *salpetersaures Quecksilberoxydul* gelb, *Quecksilberoxyd* gelb krystallisch, *Zinnchlorür* schmutzig gelb, *Zinnchlorid* hellgelb. Es fällt aus *salzsaurem Dreifach-Chlorgold* gelben, beim Kochen unveränderlichen Niederschlag, der sich in Kalilauge mit Purpurfarbe löst.

Rubiacinsaures Kali. — *Darstellung* VII, 996. — Seidenglänzende Nadeln oder Säulen von hellziegelrother Farbe. Verpufft beim Erhitzen. Mit Rubiacin verunreinigtes (oder verbundenes, vergl. unten) Kalisalz ist körnig, weniger seidenglänzend und verpufft schwächer. — Löst sich in Wasser mit rother, durch Kalilauge in purpur übergehender Farbe. Bildet mit Weingeist blutrothe, durchsichtige Lösung.

			SCHUNCK. Mittel.
32 C	192	51,17	51,37
8 H	8	2,13	2,41
16 O	128	34,12	33,18
KO	47,2	12,58	13,04
$C^{32}KH^{8}O^{17}$	375,2	100,00	100,00

Rubiacinsaures Silberoxyd. — Man fällt das Kalisalz mit Silbersalpeter. — Gelber oder schwach orangefarbener Niederschlag. Zinnoberroth, wenn mit Rubiacin verunreinigt oder verbunden.

			SCHUNCK.
32 C	192	43,24	43,63
8 H	8	1,80	2,40
16 O	128	28,83	
AgO	116	26,13	
$C^{32}AgH^{8}O^{17}$	444	100,00	

Rubiacinsäure löst sich in kochendem *Weingeist* in kleiner Menge mit gelber Farbe. Die beim Erkalten nichts abscheidende Lösung wird durch Wasser irisirend und scheidet kleine Krystalle ab. — Ertheilt gebeiztem Zeug in Wasser oder Weingeist geringe Färbung.

Mit Rubiacin? — Wird die nach VII, 995 aus Farbebrühe erhaltene Rubiacinsäure nicht oder nicht hinreichend mit Weingeist ausgekocht, so bleibt derselben Rubiacin beigemengt, welches dann auch in die rubiacinsauren Salze übergeht, daher man die so erhaltene Säure entweder als ein Gemenge oder als eine Verbindung beider Körper nach gleichen Atomen ansehen kann. — Verhält sich der Rubiacinsäure ähnlich, aber gibt beim Erhitzen zwischen 2 Uhrgläsern viel gelbes Sublimat, wohl von Rubiacin, und bildet mit Kali körniges, weniger seidenglänzendes, dunkler rothes Salz, welches mit wässrigem salpetersauren Silberoxyd glänzenden zinnoberrothen Niederschlag erzeugt, unveränderlich am Licht und in kochendem Wasser.

Säure, aus dem Kalisalz gefällt.			SCHUNCK.
64 C	384	61,93	61,19
20 H	20	3,22	3,55
27 O	216	34,85	35,26
$C^{32}H^{9}O^{17},C^{32}H^{11}O^{10}$	620	100,00	100,00

Silbersalz, aus dem Kalisalz gefällt.			SCHUNCK.
64 C	384	46,04	46,08
18 H	18	2,15	2,20
25 O	200	24,00	24,37
2 AgO	232	27,81	27,35
$C^{64}Ag^{2}H^{18}O^{27}$	834	100,00	100,00

4. Rubiadin.

$C^{32}H^{13}O^{9}$.

Ed. Schunck (1853). *N. Phil. Mag. J.* 5, 410 u. 495; *J. pr. Chem.* 59, 453. — *N. Phil. Mag. J.* 12, 200 u. 270; *J. pr. Chem.* 70, 154.

Bildung. 1. Beim Zersetzen von Rubian mit fixen Alkalien (Vergl. VII, 982). Zuweilen auch beim Zersetzen von Rubian mit 2fach-kohlensaurem Baryt. (Vergl. VII, 984). — 2. Beim Zersetzen von Rubihydran oder Rubidehydran mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure (Vergl. VII, 990 u. 991), stets neben Zucker.

Darstellung. 1. Aus der nach VII, 129 durch Zersetzung von Rubian mit Alkalien erhaltenen, nach Abscheidung der Alizarin-Thonerde bleibenden Mutterlauge. Dieselbe scheidet mit verdünnter Schwefelsäure und viel Wasser vermischt gelbe Flocken aus, Rubiretin, Verantin und Rubiadin haltend, während Zucker gelöst bleibt.

Man sammelt und wäscht dieselben, löst sie in kochendem Weingeist, fällt durch essigsaures Bleioxyd Rubiretin und Verantin als bräunlich-purpurfarbenen Niederschlag aus, (Vergl. dessen weitere Behandlung beim Rubiretin.) und behält nach dem Abfiltriren desselben Rubiadin in Lösung, welches noch mit etwas Rubiretin verunreinigt ist. Durch Fällen der Lösung mit viel Wasser, Auflösen der erhaltenen gelben Flocken in der genau genügenden Menge kochendem Weingeist und Digeriren mit Bleioxydhydrat (oder Zinnoxydulhydrat), wird Rubiretin entfernt, worauf die heiss filtrirte Lösung beim Erkalten Rubiadin abscheidet, von dem die Mutterlauge beim Verdunsten noch mehr, aber unrein liefert. Dieses kann durch Sublimiren gereinigt werden. — 2. Man kocht wässriges Rubihydran (VII, 989) mit Salzsäure oder Schwefelsäure, bis die Lösung farblos geworden und so lange sich noch gelbe Flocken und braunes Harz abscheiden. Diese sind ein Gemenge von Rubiretin, Verantin und Rubiadin mit wenig Alizarin, aus welchem man Alizarin mit essigsaurer Thonerde, dann Rubiadin, wie aus dem nach 1 erhaltenen Gemenge dieser Körper scheidet.

Eigenschaften. Goldgelbe, zuweilen rectanguläre Tafeln, gelbe oder pomeranzenfarbene Nadeln, dem Rubianin ähnlich. Wird bei geringen Verunreinigungen als körnige Masse oder gelbes amorphes Pulver erhalten. Kann bei vorsichtigem Erhitzen zwischen 2 Uhrgläsern in gelben oder orangefarbenen glänzenden Glimmerblättchen sublimirt werden, während nur wenig Kohle bleibt.

Berechnung nach Schunck.						Schunck.	
Früher.			Später.			Früher. Bei 100°.	Später. Mittel.
32 C	192	71,64	32 C	192	69,31	71,22	69,61
12 H	12	4,47	13 H	13	4,69	4,83	5,06
8 O	64	23,89	9 O	72	26,00	23,95	25,33
$C^{32}H^{12}O^{8}$	268	100,00	$C^{32}H^{13}O^{9}$	277	100,00	100,00	100,00

Schunck's frühere und spätere Formel unterscheiden sich nur durch 1 At. Aq.

Zersetzungen. 1. Schmilzt beim *Erhitzen* auf Platinblech und brennt mit Flamme. — 2. Löst sich in kaltem *Vitriolöl* mit dunkel-

gelber Farbe und wird durch Wasser unverändert gefällt, in heissem mit dunkelbraungelber, entwickelt etwas schweflige Säure und gibt mit Wasser gelbbraunen Niederschlag. — 3. Entwickelt beim Kochen mit *Salpetersäure* rothe Dämpfe. — 4. Verhält sich gegen *Alkalien* wie Rubianin. — 5. Verändert sich wenig beim Behandeln mit *Eisenchlorid*.

Verbindungen. Löst sich nicht in *Wasser*, auch nicht beim Kochen.

Wird durch wässriges *Ammoniak* und *kohlensaures* Natron nicht in der Kälte, aber beim Kochen mit blutrother Farbe gelöst. Die Lösung in Ammoniak verliert dasselbe an der Luft und scheidet Rubiadin als gelbes Häutchen aus. Sie gibt mit *salzsaurem Baryt* unter Entfärbung dunkelbräunlichrothe Nadeln, mit *salzsaurem Kalk* hellrothen Niederschlag. *Weingeistiges Rubiadin* fällt *essigsaures Bleioxyd* nicht, es färbt *essigsaures Kupferoxyd* anfangs dunkler und fällt es dann dunkelbraunroth. Es löst sich nicht in wässrigem *Eisenchlorid*.

Löst sich in *Weingeist* leichter als Rubianin.

5. Rubiagin.

$C^{32}H^{14}O^{10}$ oder $C^{44}H^{17}O^{13}$.

Ed. Schunck. *J. pr. Chem.* 59, 471.

Bildung. Bei der Gährung des Krapps, bei Einwirkung von Erythrozym auf Rubian neben vielen anderen Producten. Vergl. VII, 129 u. 983.

Darstellung. Wird das bei Gährung von Krapp (nach VII, 129) nach dem Ausfällen von Alizarin, Verantin, Rubiretin u. Rubiafin mit essigsaurem Bleioxyd erhaltene weingeistige Filtrat mit viel Wasser vermischt, so entsteht schwach pomeranzenfarbener Niederschlag von Rubiagin- und Rubiadipin-Bleioxyd, den man sammelt und mit kochender verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Das Ungelöste mit Wasser gewaschen, dann mit Weingeist gekocht, gibt an diesen Rubiagin und Rubiadipin ab, welche beide beim Verdunsten des Weingeistes als dunkelbraune, weiche Fettmasse bleiben, durch kalten Weingeist, welcher vorzugsweise das Rubiadipin löst, und Umkrystallisiren des ungelösten Rubiagins aus heissem Weingeist zu trennen.

Eigenschaften. Kleine, citronengelbe, kugelige Körner, oder kleine, concentrisch gruppirte Nadeln.

						Schunck.
32 C	192	67,12	44 C	264	68,57	68,10
14 H	14	4,89	17 H	17	4,41	5,14
10 O	80	27,89	13 O	104	27,02	26,76
$C^{32}H^{14}O^{10}$	286	100,00	$C^{44}H^{17}O^{13}$	385	100,00	100,00

Schunck schwankt zwischen vorstehenden Formeln, deren jede nach ihm die Entstehung des Rubiagins aus Rubian in verschiedener Weise erklären würde, entweder $C^{56}H^{34}O^{30} + 4HO = C^{32}H^{14}O^{10} + 2C^{12}H^{12}O^{12}$, oder $C^{56}H^{34}O^{30} = C^{44}H^{17}O^{13} + C^{12}H^{12}O^{12} + 5HO$.

Zersetzungen. 1. Nicht unzersetzt sublimirbar, gibt im Röhrchen *erhitzt* wenig krystallischen Anflug und Oeltropfen. — 2. Schmilzt

auf Platinblech erhitzt und *verbrennt* mit Flamme, viel schwerverbrennliche Kohle lassend. — 3. Löst sich in kaltem *Vitriolöl* mit dunkelrothbrauner, in heissem mit schwarzer Farbe, unter Entwicklung von schwefliger Säure. — 4. Löst sich in kochender *Salpetersäure* unter Entwicklung von Salpetergas zur gelben, beim Erkalten glänzende Krystalle abscheidenden Flüssigkeit.

Verbindungen. Löst sich durchaus nicht in kochendem *Wasser.* Löst sich in *Ammoniak* mit blutrother Farbe schwierig und erst beim Kochen, beim Verdunsten entweicht alles Ammoniak und Rubiagin bleibt in gelben Krystallen. Löst sich leicht in *Natronlauge,* durch Säuren in gelben Flocken fällbar, in *Baryt* und *Kalkwasser* mit blutrother Farbe, durch Kohlensäure fällbar. Wird in ammoniakalischer Lösung durch *Chlorbarium* und *Chlorcalcium* wenig gefällt.

Rubiagin-Bleioxyd. — Weingeistiges Rubiagin fällt Bleizuckerlösung anfangs nicht, aber färbt sich gelb und scheidet dann orangefarbene Körner ab, die in kochendem Weingeist wenig, in weingeistigem Bleizucker leicht löslich sind. — Hierdurch unterscheidet sich Rubiagin vom Rubiacin, Rubiadin und Rubiafin.

						Schunck.
32 C	192	30,91	44 C	264	31,73	31,29
14 H	14	2,25	17 H	17	2,04	2,67
10 O	80	12,89	13 O	104	12,53	12,60
3 PbO	336	53,95	4 PbO	448	53,70	53,44
$C^{32}H^{14}O^{10}$,3PbO	622	100,00	$C^{44}H^{17}O^{13}$,4PbO	833	100,00	100,00

Rubiagin färbt sich beim Kochen mit *Eisenchlorid* dunkler, aber nicht tiefpurpurbraun wie Rubiafin und Rubiacin. Die heiss filtrirte Lösung scheidet beim Erkalten gelbe glänzende Blätter, wohl von Rubiagin aus und wird dann durch Salzsäure nicht mehr gefällt. Dabei entsteht keine Rubiacinsäure.

Weingeistiges Rubiagin wird durch *essigsaures Kupferoxyd* braungelb gefärbt, dann orangefarben gefällt.

Löst sich in kochendem *Weingeist* leichter als Rubianin und Rubiadin, in kochender *Essigsäure* mit gelber Farbe, beim Erkalten (nicht? *Krit. Zeitsch.* 3, 163) krystallisirend.

6. Rubianin.

$C^{32}H^{19}O^{15}$.

Ed. Schunck (1851). *N. Phil. Mag. J.* 3, 213 u. 354; *Ann. Pharm.* 81, 351. — *Chem. Soc. Qu. J.* 1859, Oct.; Ausz. *Krit. Zeitsch.* 3, 161.

Bildung. Beim Kochen von Rubian mit Säuren. Vergl. VII, 982.

Darstellung. Vergl. VII, 128.

Eigenschaften. — Citronengelbe, seidenglänzende Nadeln, heller als Rubiacin.

			Schunck. Bei 100°, Mittel.
32 C	192	58.00	57,59
19 H	19	5,74	5,42
15 O	120	36,26	36,99
$C^{32}H^{19}O^{15}$	331	100,00	100,00

Schunck scheint dieser Formel vor den früher gleichfalls als möglich bezeichneten den Vorzug zu geben. Vergl. *J. pr. Chem.* 61, 66. Gerhardt vermuthet die Formel $C^{20}H^{10}O^{10}$ (Rechnung 57,14 Proc. C, 4,76 H, 38,10 O) = Alizarin + 4 Aq. (*Traité* 3, 493.) Später gibt Schunck die Formel $C^{44}H^{24}O^{20}$, die aber weniger gut mit seinen Analysen übereinstimmt (Rechnung 58,93 Proc. C, 5,33 H).

Schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech zur braunen Flüssigkeit, verkohlt und verbrennt. — Gibt in Röhrchen *erhitzt* weniger gelbes krystallisches Sublimat als Rubiacin und lässt viel Kohle. — Löst sich in kaltem *Vitriolöl* mit gelber Farbe, verkohlt mit heissem, schweflige Säure entwickelnd. Wird durch *Chlor* in Perchlorrubian verwandelt (? *Krit. Zeitsch.* 3, 161).

Löst sich leichter in siedendem Wasser als Rubiacin. Löst sich in *Salpetersäure*, auch in heisser concentrirter ohne Zersetzung. Löst sich in *Ammoniak*, *kohlensaurem Kali* und *Natron* nicht in der Kälte, aber beim Kochen mit blutrother Farbe und krystallisirt bei längerem Stehen unverändert heraus. — Die Lösung in Ammoniak fällt *salzsauren Baryt* und *Kalk* roth. Die weingeistige Lösung fällt *Bleizucker* nicht. Rubianin löst sich in conc. *salzsaurem Eisenoxyd* mit dunkelbrauner Farbe, ohne Rubiacinsäure zu erzeugen.

Löst sich in *Weingeist* weniger als Rubiretin und Verantin. Färbt gebeizte Zeuge nur schwach.

7. Rubiretin.

$C^{14}H^{6}O^{4}$.

Ed. Schunck. An den beim Rubian (VII, 978) angegebenen Orten.

Alpha-Harz.

Vorkommen. In der Krappwurzel. Schunck. Entsteht (sowie das Verantin) nach Higgin erst beim Auskochen mit Wasser, nach Wolff u. Strecker vielleicht erst aus dem Purpurin (VII, 677) durch Einwirkung der Alkalien.

Bildung. Entsteht neben vielen anderen Producten beim Kochen von Rubian, Rubihydran oder Rubidehydran mit Säuren oder Alkalien; bei Einwirkung von Erythrozym, VII, 983, Luft und Wärme, VII, 982, auf Rubian und beim Kochen von Chlorrubian mit Alkalien (VII, 992).

Darstellung. Wird als Nebenproduct bei Darstellung 1. des Rubians (VII, 980), bei Darstellung 1. (VII, 128), 3. (VII, 129) des Alizarins, und bei Darstellung 1. des Rubiacins (VII, 998), in letzterem Falle als Bleiverbindung erhalten.

Das in letzterem Falle erhaltene Gemenge von Rubiretin- und Verantin-Bleioxyd gibt mit kochender Salzsäure zersetzt ein braunes Pulver, aus welchem durch kalten Weingeist das Rubiretin ausgezogen wird, während der grösste Theil des Verantins zurückbleibt. Die weingeistige Lösung hinterlässt beim Verdunsten Rubiretin, welches man, falls es in kochendem Wasser nicht schmilzt,

durch nochmaliges Auflösen in kaltem Weingeist und Verdunsten des Filtrats reinigt. So wird auch das bei anderen Gelegenheiten als Nebenproduct gewonnene gereinigt.

Eigenschaften. Dunkel röthlich-braunes Harz. In der Kälte spröde und zerreiblich, bei 65° weich, schmilzt gegen 100° zu dunkelbraunen Tropfen.

			Schunck. Mittel.
14 C	84	68,85	68,41
6 H	6	4,91	5,22
4 O	32	26,24	26,37
$C^{14}H^6O^4$	122	100,00	100,00

Isomer mit Benzoesäure.

Zersetzungen. 1. Gibt im Röhrchen *erhitzt* gewöhnlich geringes Sublimat von Alizarin nebst braunem Oel. — 2. Wird durch heisses *Vitriolöl* zersetzt. — 3. Wird durch kochende *Salpetersäure* zur gelben Substanz, die nicht mehr in kochendem Wasser erweicht und sich kaum in Weingeist löst. — 4. Wird beim Einleiten von *Chlorgas* in seine alkalische Lösung entfärbt und dann nicht mehr durch Säuren gefällt.

Verbindungen. Löst sich wenig in kochendem *Wasser*, erweicht darin und setzt beim Erkalten gelbe Flocken ab, die sich auf Zusatz von Säure vermehren. — Löst sich in *Vitriolöl* mit dunkelorange Farbe und wird durch Wasser gefällt. — Löst sich in *Ammoniak*, in *kohlensauren* und *reinen Alkalien* mit Purpur- oder bräunlich-rother Farbe, durch Säuren fällbar. Die ammoniakalische Lösung fällt *salzsauren Baryt* und *Kalk* purpurfarben, *Alaun* und *Silbersalpeter* schmutzigroth. — Es löst sich in *salzsaurem Eisenoxyd* mit dunkelrothbrauner Farbe, durch Säuren fällbar.

Löst sich leicht in kaltem *Weingeist*. Färbt, wenn es von Alizarin frei ist, gebeizte Zeuge nicht.

8. Verantin.

$C^{14}H^5O^5$.

Ed. Schunck. An den beim Rubian (VII, 978) angegebenen Orten.

Betaharz.

Vorkommen. In der Krappwurzel.

Bildung. Entsteht neben vielen anderen Producten beim Kochen von Rubian, Rubihydran oder Rubidehydran mit Säuren oder Alkalien; bei Einwirkung von Erythrozym auf Rubian (VII, 983), und beim Kochen von Chlorrubian mit Alkalien (VII, 992).

Darstellung. Darstellung 1. des Alizarins aus Rubian (VII, 129) und 1. des Rubiadins (VII, 998) liefern reines Verantin als Nebenproduct.

Bei Darstellung 1. des Rubians wird Verantin theils rein (VII, 130), theils als Verantin-Eisenoxyd erhalten. Letzteres wird durch Kochen mit Salzsäure vom Eisenoxyd befreit, ausgewaschen und in kochendem Weingeist gelöst, wo es sich beim Erkalten als braunes Pulver abscheidet.

Bei Darstellung 3. des Alizarins aus Rubian (VII, 130) wird Alizarin- und Verantin-Zinnoxydullack erhalten, welcher an Salzsäure das meiste Zinnoxydul abtritt. Der dunkel rothbraune Rückstand mit Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen, löst sich in kochendem Weingeist bis auf Verantin-Zinnoxydul; die Lösung scheidet beim Erkalten Verantin aus und lässt beim weiteren Verdünsten ein Gemenge von Verantin und Alizarin.

Als Debus (*Ann. Pharm.* 66, 354), die nach VI, 678 bei Darstellung des Purpurins durch Zinkoxyd gefällten und vom Zinkoxyd getrennten Farbstoffe des Krapps in Aether löste, blieb braunes Harz zurück, welches nach dem Auf-

losen in kochendem Weingeist sich zum Theil beim Erkalten, zum Theil beim Verdunsten des Weingeists abschied und im Mittel 65,1 Proc. Kohle, 5,99 Wasserstoff und 28,91 Sauerstoff hielt, woraus Debus die Formel $C^{60}H^{33}O^{20}$ (Rechn. 65,09 Proc. C, 5,95 H und 28,96 O) berechnet. Dieses kommt in seinem Verhalten zu Weingeist mit dem Verantin überein.

Eigenschaften. Röthlich-braunes amorphes Pulver, Schnupftaback oder geröstetem Kaffee ähnlich. Schmilzt kaum in siedendem Wasser, aber wird in demselben weich und zusammenhängend. Röthet in Weingeist gelöst Lackmus.

			SCHUNCK. Mittel.
14 C	84	65,11	65,73
5 H	5	3,87	4,13
5 O	40	31,02	30,14
$C^{14}H^5O^5$	129	100,00	100,00

Nach GERHARDT vielleicht $C^{40}H^{14}O^{14}$ (Rechnung 65,57 C, 3,82 H, 30,61 O) = 2 Alizarin + 2 At. Aq. (*Traité*, 3, 423).

Zersetzungen. 1. Gibt im Röhrchen *erhitzt* öliges Destillat, ohne Spur von Krystallen. — 2. *Verbrennt* auf Platinblech ohne Rückstand. — 3. Wird durch kaltes *Vitriolöl* mit brauner Farbe gelöst, durch heisses unter Entwicklung schwefliger Säure verkohlt. — 4. Wird nicht durch verdünnte, aber durch concentrirte *Salpetersäure* beim Kochen mit gelber Farbe unter Salpetergasentwicklung gelöst. — 5. Wird in alkalischer Lösung durch *Chlor* entfärbt.

Verbindungen. Löst sich kaum in kochendem *Wasser*. Löst sich in *Ammoniak*, beim Verdunsten als ammoniakfreie, braune Haut zurückbleibend; in *kohlensauren* und *reinen Alkalien* mit schmutzig-rother Farbe, durch Säuren in braunen Flocken fällbar.

Verantin-Baryt. — Man fällt die Lösung von Verantin in Ammoniak mit salzsaurem Baryt.

			SCHUNCK.
42 C	252	48,27	48,57
13 H	13	2,49	3,15
13 O	104	19,93	18,59
2 BaO	153	29,31	29,69
$2(C^{14}H^4O^4,BaO) + C^{14}H^5O^5$	522	100,00	100,00

Weingeistiges Verantin fällt *Bleizucker* dunkelbraun.

Verantin-Kupferoxyd. — Weingeistiges Verantin fällt essigsaures Kupferoxyd. Hatte bei gleicher Darstellung verschiedene Zusammensetzung.

			SCHUNCK. Bei 100°.
14 C	84	52,50	52,24
4 H	4	2,50	3,10
4 O	32	20,00	19,19
CuO	40	25,00	25,47
$C^{14}H^4O^4,CuO$	160	100,00	100,00

			SCHUNCK.
56 C	336	55,17	55,54
17 H	17	2,79	3,41
17 O	136	22,34	21,53
3 CuO	120	19,70	19,52
$3(C^{14}H^4O^4,CuO)C^{14}H^5O^5$	609	100,00	100,00

Verantin-Zinnoxydul. — Darstellung VII, 1002. Man löst das oben erhaltene in kohlensaurem Natron, filtrirt von etwas Zinnoxyd ab und fällt durch Säure. Dunkelbraune Flocken, getrocknet glänzende, zusammenhängende, schwarze Masse.

Lässt sich nicht in seine Bestandtheile zerlegen, sofern es sich in Ammoniak, kohlensauren und kaustischen Alkalien löst, durch Säuren unzersetzt gefällt wird, und die Lösung in Natronlauge, nach dem Einleiten von Hydrothion, mit Säuren einen Niederschlag gibt, der an kochenden Weingeist nichts Lösliches abtritt.

Berechnung nach Schunck.		Schunck. Bei 100°. Mittel.
56 C	29,76	29,96
36 H	3,18	3,31
36 O	25,52	25,35
7 SnO	41,54	41,38
$4C^{14}H^{5}O^{5},7SnO+16Aq$	100,00	100,00

Verantin löst sich leicht in kochendem *Weingeist* und scheidet sich beim Erkalten als Pulver ab. Es ertheilt gebeiztem Zeuge keine Farbe.

Mit Alizarin? — Alizarin und Verantin, obgleich jedes für sich völlig unlöslich in kochender Alaunlösung, lösen sich, wenn beide zugleich vorhanden sind, mit karmesinrother Farbe, wie Purpurin. Da nun auch die Zusammensetzung des Purpurins nach Debus mit der eines Gemenges von 1 At. Alizarin ($C^{14}H^{5}O^{4}$ nach Schunck) und 3 At. Verantin, bei anderer Darstellung von 3 At. Alizarin und 1 At. Verantin übereinkommt, so hielt Schunck früher Purpurin für ein Gemenge von Alizarin und Verantin nach wechselnden Verhältnissen, und nach VI, 677 in beide zerlegbar. Aber später (*Chem. Soc. Qu. J.* 1859, Oct.; *Krit. Zeitsch.* 3, 160) erkennt er die selbstständige Existenz des Purpurins an.

9. Rubiadipin.

$C^{30}H^{24}O^{5}$?

Ed. Schunck. *J. pr. Chem.* 59, 474.

Bildung. Bei der Gährung des Rubians. Vergl. VII, 983.

Darstellung. Vergl. VII, 999.

Eigenschaften. Halbflüssiges, gelblich-braunes Fett. Wird selbst bei langem Erwärmen nicht hart und brüchig. Schmilzt in kochendem Wasser zu aufsteigenden Oeltropfen.

Zersetzungen. 1. Schmilzt auf Platinblech erhitzt und *verbrennt* mit heller Flamme, Kohle lassend. — 2. Entwickelt im Röhrchen *erhitzt* scharfe Dämpfe, wie Fett. — 3. Wird durch *Vitriolöl* verkohlt. — 4. Wird durch kochende *Salpetersäure* kaum verändert.

Verbindungen. Löst sich nicht in *Wasser*. Löst sich in *Alkalien* mit blutrother Farbe, die Lösung schäumt nicht wie Seifenlösung. Wird in ammoniakalischer Lösung durch *Chlorbarium* wenig gefällt. Fällt in Weingeist gelöst *essigsaures Kupferoxyd* nicht.

Rubiadipin-Bleioxyd. — Weingeistiges Rubiadipin erzeugt mit Bleizucker blass röthlich-braunen Niederschlag, unlöslich in kochendem Weingeist, leicht löslich mit braunrother Farbe in weingeistigem Bleizucker und daraus durch Wasser fällbar.

			Schunck.
30 C	180	50,60	50,89
24 H	24	6,74	6,93
5 O	40	11,26	10,83
PbO	112	31,40	31,35
$C^{30}H^{24}O^{5},PbO$	356	100,00	100,00

10. Oxyrubian.

$C^{44}H^{14}O^{12}$.

Ed. Schunck. *J. pr. Chem.* 70, 176.

Bildung und Darstellung. (Vergl. VII, 992) Die beim Kochen von Chlorrubian mit Natronlauge niederfallenden dunkel braunrothen Flocken färben sich mit kochender Salzsäure gelblichbraun, lassen sich durch siedenden Weingeist auswaschen und stellen dann getrocknet ein gelblich braunes Pulver, Oxyrubian, dar, welches frei von Chlor ist, beim Erhitzen im Röhrchen gelbes krystallisches, leicht in Alkalien lösliches Sublimat gibt, durch Hydrothion-Ammoniak nicht verändert, aber durch Alkalien rothbraun wird.

Berechnung nach Schunck.			Schunck. Mittel.
44 C	264	70,58	70,71
14 H	14	3,74	3,92
12 O	96	25,68	25,37
$C^{44}H^{14}O^{12}$	274	100,00	100,00

Schunck schwankt zwischen der angegebenen und den Formeln $C^{32}H^{10}O^{8}$ oder $C^{32}H^{11}O^{9}$, wonach sich auch für die Bildung des Oxyrubians verschiedene Formeln ergeben: $C^{44}ClH^{27}O^{24}+NaO=C^{44}H^{14}O^{12}+NaCl+13HO$, oder $=C^{32}H^{10}O^{8}+C^{12}H^{12}O^{12}+NaCl+5HO$.

11. Perchlorrubian.

$C^{44}Cl^{9}H^{9}O^{15}$.

Ed. Schunck. *J. pr. Chem.* 70, 178; *N. Phil. Mag. J.* 12, 200 u. 270.

Ueberchlorrubian.

Bildung und Darstellung. Behandelt man fein zerriebenes und mit Wasser übergossenes Chlorrubian mit Chlorgas, bis der Raum über der Flüssigkeit mit dem Gase gefüllt ist, so wird letzteres allmählich, rascher beim Umschütteln, verschluckt und das Chlorrubian in ein weisses Pulver verwandelt, das man mit Wasser wäscht und aus kochendem Weingeist, nöthigenfalls mit Hülfe von Thierkohle krystallisiren lässt. — Wird auch, aber weniger rein, durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor auf Rubian erhalten.

Eigenschaften. Farblose, durchsichtige, vierseitige Tafeln, die prächtig irisiren. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen völlig in glimmerartigen Schuppen. Neutral.

Berechnung nach Schunck.			Schunck. Mittel.
44 C	264	37,09	37,05
9 Cl	319,5	44,77	44,40
9 H	9	1,26	1,51
15 O	120	16,88	17,04
$C^{44}Cl^{9}H^{9}O^{15}$	712,5	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. *Verpufft* beim Eintragen in ein glühendes Rohr, gibt saure Dämpfe und wenig oder kein krystallisches Sublimat. — 2. Schmilzt auf Platinblech zur braunen Masse und *verbrennt* mit

russender, grüngesäumter Flamme, wenig Kohle lassend. 3. Löst sich leicht in kochendem *Hydrothion-Ammoniak*, nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure wird die Lösung durch Silbersalze gefällt.

Verbindungen. — Löst sich nicht in *Wasser*. — Löst sich in warmem *Vitriolöl*, färbt dasselbe beim Kochen schwach braun und entweicht in Dämpfen, die sich krystallisch verdichten. — Löst sich nicht in kochender *Salpetersäure* von 1,37 spec. Gew., aber in solcher von 1,52 und wird durch Wasser unverändert gefällt. — Löst sich weder in *Ammoniak*, noch in kochender concentrirter *Natronlauge*. Wird in weingeistiger Lösung durch weingeistigen *Bleizucker* nicht verändert.

Löst sich in *Weingeist* und *Aether*.

12. Chlorrubiadin.

$C^{32}ClH^{12}O^{9}$.

Ed. Schunck. *J. pr. Chem.* 70, 171.

Bildung und Darstellung. (Vergl. VII, 992) Man löst Chlorrubian in verdünnter kochender Salzsäure oder Schwefelsäure und kocht bis die anfangs klare gelbe Lösung milchig wird und gelbe Flocken absetzt, die man nach dem Waschen mit Wasser aus kochendem Weingeist krystallisiren lässt.

Eigenschaften. Breite, glänzend gelbe Nadeln oder Blätter. Röthet in Weingeist gelöst Lackmus.

Berechnung nach Schunck.			Schunck. Bei 100°.		
32 C	192	61,65	60,56	bis	61,67
Cl	35,5	11,36	11,21	„	10,95
12 H	12	3,85	4,23	„	4,26
9 O	72	23,14	24,00	„	23,12
$C^{32}ClH^{12}O^{9}$	311,5	100,00	100,00		100,00

Zersetzungen. 1. Schmilzt im Röhrchen *erhitzt*, entwickelt durchdringende, nach Salzsäure riechende Dämpfe und anfangs Oel, dann krystallisches Sublimat. — 2. *Verbrennt* auf Platinblech mit gelber, grüngesäumter Flamme und lässt viel Kohle. — 3. Die orangerothe Lösung von Chlorrubiadin in *Vitriolöl* färbt sich beim Kochen purpurroth, entwickelt wenig schweflige Säure und krystallisches, die Wände des Gefässes bekleidendes Sublimat. — 4. Behandelt man in Wasser vertheiltes Chlorrubiadin mit *Chlorgas*, so wird es heller und in eine eigenthümliche Substanz verwandelt, die in Weingeist gelöst nach dem Verdunsten desselben als durchsichtige, dunkelgelbe, weiche, (nach dem Erhitzen im Wasserbade hart werdende) Masse bleibt. Diese hält 46,55 Proc. C, 3,12 H und 30,42 Cl, schmilzt im Röhrchen erhitzt, gibt saure Dämpfe und öliges, später zum Theil erstarrendes Destillat. Sie löst sich in Aetznatron, sowie in Vitriolöl, in letzterem auch beim Kochen ohne schweflige Säure zu entwickeln mit brauner Farbe. Sie wird aus ihrer weingeistigen Lösung durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt. 5. Chlorrubiadin bildet mit *Salpetersäure* von 1,52 spec. Gewicht (schwächere greift es nicht an) orangefarbene Lösung, die erst beim Kochen rothe Dämpfe entwickelt und erst dann durch Silbersalpe-

ler gefällt wird. — 6. Löst sich in *Aetznatron* mit Purpurfarbe und scheidet nach einigem Kochen röthlich-braune Flocken ab, die in kochender Salzsäure orangefarben werden, nach dem Auswaschen und Trocknen in kochendem Weingeist unlöslich sind, sich äusserlich dem Oxyrubian ähnlich verhalten, aber aus 65,12 Proc. C, 3,26 H, 9,36 Cl und 22,26 O bestehen. — 7. Bildet mit wässrigem *Hydrothion-Ammoniak* anfangs rothe, später purpurfarben und endlich braunroth werdende Lösung. Aus der purpurfarbenen Lösung fällt Salpetersäure pomeranzenfarbene Flocken, frei von Schwefel und Chlor, theilweis in Weingeist, völlig löslich in kochender Salpetersäure und daraus nach einiger Zeit in langen schwertförmigen Krystallen anschiessend. — 8. Fällt Gold aus weingeistigem salzsauren *Dreifach-Chlorgold*.

Verbindungen. Chlorrubiadin löst sich nicht in *Wasser*. Es löst sich in kaltem *Vitriolöl* und in *Salpetersäure* von 1,52 spec. Gew. und wird durch Wasser unverändert gefällt. (Vergl. oben.) — Löst sich in *Ammoniakwasser*, die Lösung verliert beim Verdunsten alles Ammoniak.

Löst sich in *Aetznatron* mit Purpurfarbe, in *kohlensauren Alkalien* mit blutrother Farbe.

Chlorrubiadin - Baryt. — Versetzt man die ammoniakalische Lösung von Chlorrubiadin mit salzsaurem Baryt, filtrirt von den niederfallenden Flocken ab und lässt das Filtrat bei Luftabschluss stehen, so werden lange rothe Nadeln erhalten, die man mit Wasser wäscht und im Vacuum trocknet. Verliert bei 100° 8,24 Proc. Wasser und hält dann 51,52 Proc. C, 3,44 H und 15,65 BaO, woraus SCHUNCK die Formel $3BaO,C^{32}ClH^{12}O^{9}$ ableitet.

Chlorrubiadin-Kalk. — In Ammoniak gelöstes Chlorrubiadin fällt aus salzsaurem Kalk nach einiger Zeit dunkelrothes, amorphes Pulver, indem die Flüssigkeit sich entfärbt.

Weingeistiges Chlorrubiadin fällt nicht *essigsaure Thonerde*, nicht *essigsaures Bleioxyd*, auch nicht nach Zusatz von Ammoniak, nicht essigsaures *Eisenoxyd*. Chlorrubiadin wird durch wässriges *salzsaures Eisenoxyd* nicht verändert. Es wird aus seiner Lösung in Weingeist durch *essigsaures Kupferoxyd* nach einiger Zeit hellbraun gefällt.

Chlorrubiadin löst sich in *Weingeist*.

13. Erythrozym.

HIGGIN. *Phil. Mag. J.* 33, 282; *J. pr. Chem.* 46, 1.
ED. SCHUNCK. *N. Phil. Mag. J.* 5, 410 u. 495; *J. pr. Chem.* 59, 460.

Die eigenthümliche stickstoffhaltige Materie der Krappwurzel.

Darstellung. Man übergiesst 1 Pfund auf Calico befindlichen Krapp mit 4 Quart Wasser von 38°, vermischt den Auszug mit gleichviel Weingeist, sammelt die niederfallenden dunkel rothbraunen Flocken, kocht sie mit Weingeist bis zur Entfernung alles Löslichen, wäscht mit kaltem Wasser, so lange das Ablaufende Bleizucker noch fällt, trocknet im Wasserbade und erhält so das *Erythrozym a* im feuchten Zustande als dunkel braunrothe körnige Masse, dem koagulirten Käsestoff ähnlich, getrocknet als schwarze harte Klumpen, schwer zu pulvern. Wird dieses zur Zersetzung von Rubian (VII, 983) angewendet, dann nach einander mit kaltem Wasser und siedendem Weingeist behandelt, so bleibt *Erythrozym b*. — Wird warmbereiteter Krappaufguss mit Weinsäure gefällt, der Niederschlag mit Wasser und kochendem Weingeist, dann wieder mit kaltem Wasser

gewaschen und getrocknet, so wird *Erythrozym c* erhalten. — Erythrozym *a* mit Wasser übergossen, bis Gasentwicklung und Geruch von Zersetzung bemerkbar, dann mit Weingeist ausgekocht und getrocknet, lässt *Erythrozym d.* SCHUNCK.

Berechnungen nach SCHUNCK.

a.		SCHUNCK.	b.		SCHUNCK.
56 C	40,48	41,07	52 C	44,82	44,99
34 H	4,09	4,45	32 H	4,59	4,62
2 N	3,37	3,26	2 N	4,02	4,11
40 O	38,57	37,64	30 O	34,51	34,95
4 CaO	13,49	13,58	3 CaO	12,06	11,30
$C^{56}H^{34}N^{2}O^{40},4CaO$	100,00	100,00	$C^{52}H^{32}N^{2}O^{30},3CaO$	100,00	100,00

c.		SCHUNCK.	d.		SCHUNCK.
52 C	48,00	47,68	52 C	46,60	45,65
30 H	4,61	5,07	28½ H	4,25	4,22
2 N	4,30		1½ N	3,13	3,22
28 O	34,48		28 O	33,48	33,40
2 CaO	8,61	8,32	3 CaO	12,54	13,51
$C^{52}H^{30}N^{2}O^{28},2CaO$	100,00	100,00	$C^{52}H^{28,5}N^{1,5}O^{28},3CaO$	100,00	100,00

Hiernach wäre a = Rubian $(C^{56}H^{34}O^{30}) + 2NO^{5} + 4CaO$; b = a — $(2\ HO,4\ CO^{2},CaO)$; d. = 2a — $(8\ CO^{2},8\ HO,NH^{3})$. SCHUNCK.

Das Nachstehende bezieht sich auf Erythrozym a. — Verbreitet auf Platinblech erhitzt Geruch nach verbrennendem Horn, *brennt* ohne viel Flamme, lässt Kohle, endlich kohlensauren Kalk. — Zersetzt sich bei längerem *Stehen unter Wasser*, entwickelt Gase, unangenehmen, nicht fauligen Geruch, wird roth, flockig und in eine Säure verwandelt. Dabei wird seine rubianzersetzende Wirkung anfangs vermehrt, dann vermindert. — Bildet mit *Wasser* schlammige, rothbraune Flüssigkeit, scheint sich nicht zu lösen, da das Filtrat Rubianlösung nicht zersetzt. Wird beim Kochen mit Wasser koagulirt, und scheidet sich in schmutzig rothen Flocken aus der rothen Flüssigkeit. Ebenso wirken Weingeist und Salze. — Wird durch Säuren unter Verlust an Kalk zu gelbbraunen Flocken, die nach dem Auswaschen mit Wasser keinen Schleim mehr bilden und sich in Alkalien zur trüben, blass-purpurfarbenen Flüssigkeit lösen, die beim Kochen Ammoniak entwickelt. — Wird durch Erwärmen mit *Vitriolöl* verkohlt, durch *Salpetersäure* zersetzt. — Zersetzt Rubian und Rubiansäure nach VII, 983 u. 986. SCHUNCK.

HIGGIN erhielt die stickstoffhaltige Substanz des Krapps, welcher er das Vermögen sein Xanthin in Rubiacin und Alizarin umzuwandeln (VII, 125) zuschreibt, im unreinen und theilweise veränderten Zustande, als er mit kaltem Wasser zum Brei angemachten Krapp stark auspresste, die Flüssigkeit mit viel Weingeist fällte und die niedergefallenen Flocken mit Weingeist wusch. Es blieb braune stickstoffhaltige Materie, die beim Erhitzen brenzlich-thierischen Geruch ausstiess und viel Asche liess, aber wohl viel Pektin und Holzfaser hielt Diese löst sich nicht in Wasser, zeigt beim Kochen mit Natronhydrat den besonderen Geruch der Proteïnsubstanzen, gibt mit Salpetersäure gelbe Masse, die durch Ammoniak roth wird, worauf Säuren gelbes Pulver von Xanthoproteïnsäure fällen, und löst sich leicht in verdünnten Alkalien, ist also wohl eine Proteïnsubstanz.

14. Chlorogenin.

ED. SCHUNCK. An den beim Rubian (VII, 978) unter 1. und 3. angegebenen Orten.

Der im wässrigen Krappauszuge enthaltene Stoff, der sich beim Kochen mit Säuren grün färbt, aber bislang nicht im reinen Zustande erhalten wurde. — Bildet nach SCHUNCK einen Gemengtheil des Xanthins von HIGGIN u. KUHLMANN, das *Krappgelb* von RUNGE und ertheilt diesen Körpern die Fähigkeit

sich beim Kochen mit Säuren grün zu färben. (Aber besitzt RUNGE's Krappgelb diese Eigenschaft? KR.) Scheint identisch mit ROCHLEDER's *Rubichlorsäure* und mit RUNGE's *Rubiaceensäure* (*Pogg.* 31, 521) zu sein. KR.

Bleibt neben Zucker und Aschenbestandtheilen in der bei Darstellung von Rubian nach VII, 979 erhaltenen, vom Niederschlage durch Säuren abfiltrirten Flüssigkeit.

Fällt man den nach VII, 979 erhaltenen Krappabsud mit Oxalsäure, filtrirt und neutralisirt das Filtrat mit Kalk, so färbt sich die abermals filtrirte Flüssigkeit beim Verdunsten im Wasserbade und lässt endlich dunkelbraunen, dicken Syrup. Dieser löst sich in Wasser, bis auf braune, beim Eindampfen entstandene Zersetzungsproducte. (Die Lösung reagirt sauer wegen Gehalt an Phosphorsäure und färbt sich beim Kochen mit Säuren grün.) Wird die Lösung mit Bleiessig gefällt, vom Niederschlage abfiltrirt, durch Hydrothion vom Bleiüberschuss befreit und nach dem Filtriren über Vitriolöl verdunstet, so bleibt bräunlich-gelber, honigartiger Rückstand, der nicht wieder eintrocknet. Dieser ist Chlorogenin, gemengt mit dem wenigen Zucker, der sich im Krapp fertig gebildet findet und mit essigsauren Salzen von Kali, Kalk und Magnesia.

Dicker gelber oder brauner Syrup, der an der Luft Wasser anzieht. Schmeckt widrig, bitter und süss. Scheidet beim *Verdunsten* seiner wässrigen Lösung braunes Pulver ab. Schwillt beim *Erhitzen* an, entwickelt Geruch nach Aceton und lässt beim Verbrennen kohlensaures Kali, Kalk und Magnesia. Entwickelt beim Kochen mit verdünnter *Salzsäure* oder *Schwefelsäure* widrigen Geruch, wird dunkelgrün und setzt dunkelgrünes Pulver ab. Vergl. Chlorrubin. Wird durch *Aetzkali* braun, und lässt beim Kochen wenig Ammoniak entweichen. Wird nicht durch *Salzlösungen* gefällt, ausser durch Zersetzung.

Löst sich in *Weingeist*, nicht in *Aether*. Es färbt gebeizte Zeuge nicht, aber das durch Einwirkung von Luft veränderte Chlorogenin bräunt mit Thonerde oder Eisen gebeizte Zeuge. SCHUNCK.

Anhang zu Chlorogenin.

a. Rubichlorsäure.

ROCHLEDER. *Wien. Acad. Ber.* 6, 433; *Ann. Pharm.* 80, 327; *J. pr. Chem.* 55, 385.
R. SCHWARZ. *Wien. Acad. Ber.* 6, 446; *Ann. Pharm.* 80, 333; *J. pr. Chem.* 55, 398. — *Wien. Acad. Ber.* 8, 31.
E. WILLIGK. *Wien. Acad. Ber.* 8, 22; *Ann. Pharm.* 82, 339; *J. pr. Chem.* 58, 118; *Pharm. Centr.* 1852, 373; *Chem. Gaz.* 1852, 275.

Vorkommen. In der Wurzel, ROCHLEDER, und in den Blättern von *Rubia tinctorum*. WILLIGK. Im Kraute von *Asperula adorata*, *Galium verum* und *Aparine*. SCHWARZ.

Darstellung. Findet sich in Spuren in dem Niederschlage a., welchen Bleizucker in dem Absud der genannten Pflanzentheile hervorbringt, in etwas grösserer Menge in dem Niederschlage b., welchen Bleiessig im Filtrat erzeugt, und hauptsächlich in dem Niederschlage c., welchen Ammoniak in der von den vorhergehenden Fällungen abfiltrirten, noch bleihaltigen Flüssigkeit bewirkt.

a. *Aus Krapp.* Man vertheilt den Niederschlag c. in Wasser, leitet Hydrothion ein und filtrirt, wo die vorhandene Ruberythrinsäure beim Schwefelblei bleibt, Essigsäure, Zucker und Rubichlorsäure in Lösung gehen. Man digerirt die so, oder bei Darstellung der Ruberythrinsäure nach VII, 988 erhaltene Lösung von Rubichlorsäure in verschlossenem Gefässe 24 Stunden bei mässiger Wärme mit Thierkohle, versetzt das Filtrat mit Bleiessig, filtrirt von dem geringen Niederschlage ab, und fällt Zucker und Rubichlorsäure mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung. Der Niederschlag wird mit Weingeist gewaschen, in

absolutem Weingeist vertheilt, durch Hydrothion zersetzt, vom ausgeschiedenen Schwefelblei, bei dem der meiste Zucker bleibt, abfiltrirt und das Filtrat im Vacuum neben Vitriolöl und Stücken Kalihydrat verdunstet, wo Rückstand bleibt, der neben Rubichlorsäure noch etwas Zucker hält und aus dem erstere durch absoluten Weingeist ausgezogen wird. ROCHLEDER. — b. *Aus dem Kraut von Asperula odorata.* Man wäscht den Niederschlag c. mit Weingeist, zerlegt den in wasserfreiem Weingeist zertheilten mit Hydrothion, und fällt die vom Schwefelblei abfiltrirte und vom Hydrothion befreite Flüssigkeit auf's Neue mit weingeistigem Bleizucker und etwas Ammoniak, wo rubichlorsaures Bleioxyd b. niederfällt, im Vacuum neben Vitriolöl und Stücken Aetzkali zu trocknen. SCHWARZ. — c. *Aus den Blättern von Rubia tinctorum.* Man zerlegt den mit Wasser ausgewaschenen und in Wasser vertheilten Niederschlag b. mit Hydrothion, filtrirt, verjagt das Hydrothion, fällt mit Bleizucker, entfernt das niederfallende citronensaure Bleioxyd und vermischt das Filtrat mit starkem Weingeist, wo nochmals etwas citronensaures Bleioxyd niederfällt, das abermals abfiltrirt wird. Das weingeistige Filtrat mit viel Wasser, dann mit Bleiessig gemischt, lässt rubichlorsaures Bleioxyd fallen, das gewaschen, mit Hydrothion zerlegt, nach dem Abfiltriren des Schwefelbleis wieder durch Bleiessig gefällt, gewaschen und bei 100° getrocknet rubichlorsaures Bleioxyd c. darstellt. — Wird die vom Niederschlage b abfiltrirte Flüssigkeit mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt, dann das stark eingeengte Filtrat völlig mit Ammoniak ausgefällt, der Niederschlag mit warmen Weingeist digerirt, damit gewaschen und unter Wasser mit Hydrothion zerlegt, so enthält das Filtrat Rubichlorsäure und Hydrothion. Man verjagt letzteres, vermischt mit Bleizucker, dann mit Weingeist von 40°, wäscht den Niederschlag damit, trocknet ihn bei 100° und erhält so rubichlorsaures Bleioxyd d. WILLIGK.

Eigenschaften. Farblose oder schwach gelbe, amorphe Masse. Schmeckt fade, eckelhaft. Geruchlos.

Scheint identisch mit SCHUNCK's *Chlorogenin* zu sein. KR.

Zersetzungen. 1. Färbt sich braungelb beim *Verdunsten* ihrer Lösung im Wasserbade und hinterlässt klebende Masse. — 2. Wird beim Erwärmen mit *Salzsäure* blau, dann grün und scheidet dunkelgrüne Flocken von Chlorrubin aus, unter gleichzeitiger Bildung von Ameisensäure. $C^{14}H^8O^9 = C^2H^2O^4 + C^{12}H^4O^3$ 2HO. ROCHLEDER. SCHWARZ. — 3. Wird durch Kochen mit *Salpetersäure* in Oxalsäure verwandelt. WILLIGK.

Verbindungen. Löst sich leicht in *Wasser.* — Wird durch *Alkalien* gelb, durch Säuren wieder farblos. Wird nicht gefällt durch *Barytwasser.*

Rubichlorsaures Bleioxyd. — Vergl. VII, 1009. Rubichlorsäure fällt nicht neutrales und kaum basisch-essigsaures Bleioxyd. — Man fällt Rubichlorsäure mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung und trocknet den voluminösen weissen Niederschlag im Vacuum. ROCHLEDER. — Gelbe, durchsichtige Masse. SCHWARZ.

Berechnung a nach ROCHLEDER.		ROCHLEDER.	b nach SCHWARZ.		SCHWARZ.
84 C	13,01	13,05	42 C	17,51	17,56
59 H	1,52	1,58	30 H	2,68	2,09
65 O	13,44	13,43	33 O	18,37	18,27
25 PbO	72,03	71,94	8 PbO	62,04	62,08
$C^{84}H^{59}O^{65}$,25PbO	100,00	100,00	$C^{42}H^{30}O^{33}$,8PbO	100,00	100,00

Berechnungen nach WILLIGK.

	c.	WILLIGK. Bei 100°.		d.	WILLIGK. Bei 100°.
28 C	8,60	8,56	140 C	16,95	16,85
23 H	1,18	1,19	90 H	1,82	1,92
25 O	10,24	10,21	100 O	16,14	16,30
14 PbO	79,98	80,04	29 PbO	65,09	64,93
$C^{28}H^{23}O^{25}$,14PbO	100,00	100,00	$C^{140}H^{90}O^{100}$,29PbO	100,00	100,00

a = 11PbO,HO + 2 ($C^{14}H^{8}O^{9}$,3PbO) + 4 ($C^{14}H^{8}O^{9}$,2PbO). ROCHLEDER. b = 6PbO,HO + 3$C^{14}H^{8}O^{9}$ + 2PbO. SCHWARZ. c = ($C^{14}H^{8}O^{9}$,3PbO) + ($C^{14}H^{8}O^{9}$,4PbO) + 7(PbO,HO); d = 10 ($C^{14}H^{8}O^{9}$,HO) + 29PbO. WILLIGK.

Rubichlorsäure löst sich leicht in *Weingeist*, nicht in *Aether*. ROCHLEDER.

b. Substanzen, die theilweise mit Chlorogenin, theilweise mit Rubian übereinstimmen.

1. Xanthin von HIGGIN.

HIGGIN. *Phil. Mag. J.* 33, 282; *J. pr. Chem.* 46, 1.

Vorkommen. In der Krappwurzel.

Darstellung. Vergl. VII, 130.

Prüfung auf Xanthin. Man fällt frischen, filtrirten Krappaufguss mit Bleiessig, wäscht den Niederschlag aus, zersetzt ihn durch Hydrothion und kocht das Schwefelmetall einige Male mit Wasser aus. Die Auszüge, mit Ammoniak neutralisirt und mit wenig Thonerdehydrat digerirt, wodurch Rubiacin und Alizarin gefällt werden, lassen beim Verdunsten des Filtrats und Ausziehen des Rückstandes Xanthin. HIGGIN. — So werden Rubian und Zersetzungsproducte desselben erhalten. SCHUNCK.

Dunkelbraunes, zerfliessliches Gummi. Schmeckt bitter, weder herbe noch süss. Schmilzt beim Erhitzen, schwärzt sich, verkohlt und *verbrennt* ohne Rückstand. — Färbt sich grün mit verdünnter *Schwefelsäure* oder *Salzsäure* und scheidet, in wässriger Lösung damit gekocht (wegen Chlorogeningehalt, SCHUNCK), ein grünes Pulver aus. — Bildet mit *Vitriolöl* schön orangegelbe, beim Erhitzen carminrothe Lösung, aus der Wasser gelbe, in Ammoniak mit schön karmesinrother Farbe lösliche Flocken, wohl vom Rubiacin HIGGIN's fällt. Bildet beim einstündigen Kochen mit Vitriolöl braune Lösung, aus der Wasser braune, durch Ammoniak unveränderliche Flocken fällt. — Vergl. auch VII, 125 die Zersetzungen des wässrigen Krappauszugs, welche nach HIGGIN durch Gehalt an Xanthin bedingt werden.

Löst sich leicht in *Wasser* mit schön gelber Farbe. Löst sich in *Alkalien* mit purpurrother Farbe.

Die wässrige Lösung wird durch *Alaun* oder durch *Thonerdehydrat* dunkelroth gefällt. Sie wird nicht durch *neutrales*, aber vollständig durch *basisch-essigsaures Bleioxyd* gefällt, der Niederschlag löst sich wenig in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser und leicht in Essigsäure.

Es löst sich leicht in *Weingeist*, wenig in *Aether*. Es färbt gebeizte Zeuge nicht.

2. Xanthin von KUHLMANN.

KUHLMANN erhält sein Xanthin (welches der Hauptsache nach Rubian zu sein scheint) aus dem weingeistigen Extract der Krappwurzel. Er zieht dieses mit kaltem Wasser aus, welches ausser Xanthin auch Fett und Alizarin löst, fällt letztere beiden mit Bleizucker, filtrirt und versetzt das Filtrat mit überschüssigem Barytwasser, welches Xanthin-Bleioxyd fällt. Der mit verdünntem Barytwasser gewaschene Niederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, worauf man filtrirt, das gelbe Filtrat mit Barytwasser neutralisirt und zur Trockne verdunstet. Aus dem Rückstande löst Weingeist das Xanthin und lässt schwefelsauren Baryt nebst einer braunen Materie. So wird braungelbes Extract von

anfangs süssem, dann stark bitterem Geschmack erhalten, das sich leicht in Wasser und Weingeist, wenig in Aether löst, dessen wässrige Lösung durch Säuren citrongelb, durch Alkalien röthlich-gelb gefärbt und durch Metalisalze nicht gefällt wird, das aber mit mehreren Metalloxyden dunkelrothe oder rosenrothe Lacke bildet und gebeizte Zeuge glänzend pomeranzengelb färbt. KUHLMANN (*J. Pharm.* 14, 354). Die Anwendung des Baryts und Bleioxyds erzeugt hierbei aus dem Rubian des Krapps Zersetzungsproducte. SCHUNCK.

3. *Krappgelb.* — RUNGE erhält sein Krappgelb durch Fällen des (durch 12stündiges Stehen mit 16 Th. Wasser bereiteten) wässrigen Krappauszuges mit Kalkwasser, Abfiltriren des nach 12 Stunden gebildeten Niederschlages, der Krappgelb und die Farbstoffe enthält, und Zersetzen mit Essigsäure, wodurch Krappgelb in Lösung geht, noch mit rothen Farbstoffen verunreinigt. Letztere werden durch Kochen der Lösung mit durch Alaun gebeizter Wolle entfernt, so lange sich die Wolle noch roth färbt, worauf man sie herausnimmt und die Flüssigkeit verdunstet. Man löst den hellgelben Rückstand in Weingeist, fällt Krappgelb durch weingeistigen Bleizucker als scharlachrothen Niederschlag, den man mit Weingeist aussüsst, in Wasser auflöst und mit Hydrothion zerlegt, wodurch Krappgelb vom Bleioxyd geschieden wird. Es bleibt beim Verdunsten des Filtrats als gelbes Gummi zurück. — Dieses Gummi kann wohl kaum Rubian enthalten, da dieses nach 12 Stunden sich nicht mehr im Krappauszuge findet. KR.

c. Zersetzungsproduct des Chlorogenin's.

Chlorrubin.

DEBUS. *Ann. Pharm.* 66, 355.
SCHUNCK. An den beim Rubian (VII, 978) unter 1 und 3 angegebenen Orten.
ROCHLEDER. Vergl. Rubichlorsäure. (VII, 1009.)
R. SCHWARZ. Ebendaselbst.
v. ORTH. *Wien. Acad. Ber.* 13, 510.

Bildung und Darstellung. Vergl. VII, 1010. 1. Scheidet sich beim Kochen von Chlorogenin mit Säuren als dunkelgrünes Pulver ab. SCHUNCK. Behandelt man wässrigen Krappabsud nach VI, 678 zur Abscheidung der Farbstoffe mit Bleioxydhydrat, verdunstet das gelbe Filtrat zum Syrup, fällt mit Weingeist und filtrirt den bleihaltigen Niederschlag ab, so bleibt neben Zucker ein eigenthümlicher Stoff gelöst (SCHUNCK's Chlorogenin, ROCHLEDER's Rubichlorsäure), der beim Kochen mit Säuren unter grüner Färbung der Flüssigkeit grüne Flocken ausscheidet. DEBUS. — 2. Rubichlorsäure wird beim Kochen mit Salzsäure blau, dann grün und scheidet ein dunkelgrünes Pulver, Flocken und kupferroth glänzende Häute ab, im Vacuum zu trocknen. ROCHLEDER.

Aus chinesischen Gelbschoten, den Früchten der *Gardenia grandiflora* (JESSEN. *Wien. Acad. Ber.* 14, 294) wird nach v. ORTH in folgender Weise Chlorrubin erhalten. Man destillirt aus dem mit Weingeist von 40° bereiteten Decoct der Gelbschoten den Weingeist im Kohlensäurestrome ab, trennt ausgeschiedenes Oel durch ein nasses Filter und fällt mit Bleizucker, wodurch Farbstoffe und Gerbsäure niederfallen. Wird das Filtrat mit Salzsäure gelinde erwärmt, dann nach Beseitigung der zuerst entstehenden braunen Flocken zum Sieden erhitzt, so fallen dunkelgrüne Flocken von Chlorrubin nieder, die man mit Wasser wäscht und im Vacuum trocknet. Sie enthalten noch 5,88 Proc. Asche. v. ORTH.

Eigenschaften. Bildet je nach der Menge der zur Darstellung angewandten Salzsäure, nach der Dauer des Erwärmens und Höhe der Temperatur mehr blaugrünes, grasgrünes oder schwarzgrünes Pulver, das nach dem Trocknen im Vacuum wechselnde Mengen Wasser hält. ROCHLEDER.

Berechnungen

Rochleder. a.			Rochleder. b.			Debus.			Schwarz.			v. Orth.		
60	C	63,94	24	C	68,90	30	C	63,82	12	C	61,01	48	C	74,81
27	H	4,79	9	H	4,31	14	H	4,96	6	H	5.08	25	H	6,49
22	O	31,27	7	O	26,79	11	O	31,22	5	O	33,91	9	O	18,70
$C^{60}H^{27}O^{22}$			$C^{24}H^{9}O^{7}$			$C^{30}H^{14}O^{11}$			$C^{12}H^{6}O^{5}$			$C^{48}H^{25}O^{9}$		

Analysen.

	a. Debus. Mittel.	b. Rochleder. Im Vacuum.	c. Schwarz. Im Vacuum.	d. v. Orth. Nach Abzug von Asche.
C	63,81	68,61	61,17	74,82
H	4,98	4,39	5,07	6,46
O	31,21	27,00	33.76	18,72
	100,00	100,00	100,00	100,00

Dem wasserfreien Chlorrubin kommt nach Rochleder die Formel $C^{12}H^{4}O^{3}$ zu. in a sei dasselbe mit $^{7}/_{5}$ At., in b mit $^{1}/_{2}$ At., in c mit 2 At. Wasser verbunden anzunehmen.

Färbt sich an der *Luft* violett, unter Aufnahme von Ammoniak und Sauerstoff. — Wird bei 100° missfarbig. Rochleder. Wird durch *Salpetersäure* zersetzt. Debus.

Löst sich nicht in *Wasser*. Debus. Löst sich in *Alkalien* mit blutrother Farbe. Rochleder, die durch Säuren grün wird. Debus.

Löst sich nicht in *Weingeist*. Debus.

Glucoside, deren Paarling 22 At. Kohle hält, und ihrer Herkunft nach verwandte Stoffe.

1. Xanthorhamnin.

$$C^{46}H^{28}O^{28} = C^{22}H^{8}O^{8}, 2C^{12}H^{10}O^{10}?$$

Kane. *Phil. Mag. J.* 23, 3; *J. pr. Chem.* 29, 481; *N. Ann. Chim. Phys.* 8, 380.
Gellatly. *N. Edinb. Phil. J.* 7, 252.
Ortlieb. *Mulhous. Soc. Bull.* 30, 16.

Unter den Substanzen, die mit von *Rhamnus*, von *Rh. cathartica* und *Frangula* (VIII, 23) abgeleiteten Namen belegt wurden, sind zu unterscheiden: a. *Stoffe aus den Gelbbeeren* (Avignonkörnern, *Graines de Perse*, *Persian* oder *Turkey berries*). Nach Kane *Chrysorhamnin* und *Xanthorhamnin*, nach Gellatly *Xanthorhamnin* (mit dem Spaltungsproduct *Rhamnetin*) nach Ortlieb *Hydrate d'oxyrhamnine*, *Rhamnine* und *Hydrate de rhamnine*, nach Preisser *Rhamnin* und *Rhamnein*. — b. *Stoffe aus der Rinde von Rhamnus Frangula und cathartica*. Buchner's u. Binswanger's *Rhamnoxanthin*, einerlei mit Casselmann's *Frangulin*. — c. *Stoffe aus den Beeren von Rhamnus cathartica*. *Rhamnin* von Fleury, Winckler und Binswanger, ferner ein unkrystallisirbarer Bitterstoff, den Hubert als *Cathartin*, Binswanger als *Rhamno-Cathartin* bezeichnet.

Von diesen Körpern könnten einer oder mehrere unter einander oder mit anderweitig aufgefundenen einerlei sein. Gerhardt (*Traité* 4, 281) hält Fleurys

Rhamnin und KANE's Chrysorhamnin (irrthümlich, KR.) für einerlei. HLASIWETZ (*Wien. Acad. Ber.* 17, 381) hielt früher Rhamnoxanthin für ähnlich dem Quercitrin und der Euxanthinsäure. — ORTLIEB vermuthet Einerleiheit seines *Hydrate d'oxyrhamnine* mit Euxanthinsäure. — HLASIWETZ hält später Xanthorhamnin und Rhamnetin für einerlei mit Quercitrin und Quercetin, dieses bezweifelt BOLLEY (der aber in Gelbbeeren auch Quercetin fand), auch GELLATLY (*Chem. News* 3, 196; *Lieb. Kopp* 1860, 497) bestreitet es. HUBERT's Angabe Rhamno-Cathartin stimme mit Sennes-Cathartin von LASSAIGNE u. FENEULLE überein, wurde von WINCKLER widerlegt.

CHEVREUL (*Leçons sur la teinture*) erhielt einen gelben flüchtigen und einen rothen Farbstoff aus Avignonkörnern. Ueber PREISSER's *Rhamnin* und *Rhamneïn* siehe *Rév. scient.* 16, 61; *J. pr. Chem.* 32, 159. Vergl. auch VII, 499 unten. — Der besseren Uebersicht wegen sind KANE's, GELLATLY's und ORTLIEB's wenig übereinstimmende Resultate hier getrennt gehalten.

a. Nach KANE. — Findet sich nur in den reifen Gelbbeeren, aus dem Chrysorhamnin (VII, 1016) der unreifen gebildet. Lässt man unreife Beeren mit Wasser einige Minuten kochen und trocknet sie, so lässt sich kein Chrysorhamnin (VII, 1017), aber nunmehr Xanthorhamnin aus ihnen erhalten. Ebenso entsteht Xanthorhamnin beim Kochen von Chrysorhamnin mit Wasser bei Luftzutritt. — Das neben Vitriolöl im Vacuum getrocknete Xanthorhamnin ist zerreiblich, aber schmilzt unter 100° und fährt fort Wasser zu verlieren, bis es auf 200° erhitzt ist und erstarrt nach dem Schmelzen zur spröden Masse. Es zersetzt sich über 200°, löst sich leicht in Wasser und Weingeist, durchaus nicht in Aether.

Im Vacuum.			KANE.	Bei 100°.			KANE.	
23 C	138	34,78	34,74	23 C	138	50,92	49,97	51,20
37 H	27	6,80	6,93	13 H	13	4,80	5,18	5,28
29 O	232	58,42	58,33	15 O	120	44,28	44,85	43,52
$C^{23}H^{12}O^{14}+15HO$	397	100,00	100,00	$C^{23}H^{12}O^{14}+HO$	271	100,00	100,00	100,00

Bei 150°.			KANE.
23 C	138	52,67	52,55
12 H	12	4,58	5,15
14 O	112	42,75	42,30
$C^{23}H^{12}O^{14}$	262	100,00	100,00

Xanthorhamnin-Bleioxyd. — Man fällt a. Bleizuckerlösung und b. Bleiessig mit Xanthorhamnin. Beide Verbindungen fallen nicht rein, sondern mit einander verunreinigt nieder.

a. Bei 100°.			KANE.	b. Bei 100°.			KANE. Mittel.
23 C	138	26,93	26,58	23 C	138	21,20	21,89
15 H	15	2,93	2,86	18 H	18	2,76	2,94
17 O	136	26,54	25,97	20 O	160	24,57	23,74
2 PbO	223,4	43,60	45,36	3 PbO	335,1	51,47	51,34
$C^{23}H^{12}O^{14},2PbO+3Aq$	512,4	100,00	100,00	$C^{23}H^{12}O^{14},3PbO+6Aq.$	651,1	100,00	100,00

So nach KANE.

b. Nach GELLATLY. — Man kocht die grob gemahlenen unreifen Beeren mit Weingeist aus, befreit die nicht zu concentrirte Tinctur durch Absitzen und wiederholtes Abgiessen von einem allmählich sich ausscheidenden dunkelbraunen Harze und überlässt sie der Krystallisation, die nach einigen Tagen eintritt und die Flüssigkeit endlich in einen Krystallbrei verwandelt. Man reinigt durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Weingeist. — Durch

Schütteln der Tincturen werden rascher Krystalle erhalten, aber weniger reine.

Die wasserhaltigen Krystalle des Xanthorhamnins verlieren im Wasserbade ihr Wasser und schmelzen auch nicht bei 130°. Fast geschmacklos.

	Entwässert.		GELLATLY. Mittel.
46 C	276	52,27	52,10
28 H	28	5,30	5,78
28 O	224	42,43	42,12
$C^{46}H^{28}O^{28}$	528	100,00	100,00

Wässriges Xanthorhamnin wird durch *Brom* und *Chlor* verharzt. — Es wird beim Kochen mit *Salpetersäure* unter rother Färbung und Bildung von Oxalsäure oxydirt. — Es löst sich in *Vitriolöl* und wird durch Wasser als gelber Niederschlag gefällt. Verdünnte *Säuren* zerlegen Xanthorhamnin beim Kochen in Rhamnetin und Traubenzucker. $C^{46}H^{28}O^{28} + 6HO = C^{22}H^{10}O^{10} + C^{24}H^{24}O^{24}$. — Aus weingeistigem Xanthorhamnin scheidet *Aetzkali* ein hartes röthliches Harz. — Beim Kochen mit *Barytwasser* wird eine rothe Substanz gebildet, die sich bei Luftzutritt sogleich schwarz färbt.

Verbindungen. — *Mit Wasser.* — Krystallisirtes Xanthorhamnin bildet dichte Büschel blassgelber, seidenglänzender Krystalle, die im Wasserbade im Mittel 14,37 Proc. Wasser (10 At. HO = 14,56 Proc.) verlieren.

Löst sich leicht in kaltem und heissem Wasser, aber kann aus der Lösung nicht krystallisirt erhalten werden.

Bildet mit wässrigen *Alkalien* braune Lösungen, die durch Säuren blass werden. — Fällt die Lösungen der *alkalischen Erden*, der *Thonerde* und des *Zinnoxydes*. Die gelben Niederschläge sind schwierig von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten.

Mit Bleioxyd. — Wird durch Bleizucker aus überschüssigem weingeistigen Xanthorhamnin gefällt. Der lufttrockne, gelbe Niederschlag verliert beim Trocknen 8,66 Proc. Wasser (8 At. HO = 8,74 Proc.)

	Bei 100°.		GELLATLY.
46 C	276	36,70	37,70
28 H	28	3,73	4,08
28 O	224	29,80	31,43
2 PbO	223,6	29,75	26,79
$C^{46}H^{28}O^{28},2PbO$	751,6	100,00	100,00

Xanthorhamnin färbt *Eisenlösungen* schwarz. — Löst sich in kaltem, sehr leicht in kochendem *Weingeist*, nicht in *Aether*. — Aus der heissen, sehr concentrirten weingeistigen Lösung scheidet es sich als halbflüssiges Harz, das durch Uebergiessen mit Weingeist krystallisch wird. — Es färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge schön gelb, mit Eisen gebeizte schwarz.

c. Nach ORTLIEB halten die Beeren ein Glucosid, das die folgenden Stoffe als Zersetzungsproducte liefert. Der frische Absud der Beeren hält keinen Zucker, aber wenn sich der Farbstoff abgesetzt hat, ist viel in der überstehenden Lösung. Bei der Gährung setzen sich zuerst goldgelbe Krystallkörner (a) ab, dann gelbgrüne Flocken (b), beide werden aus verschiedenen Sorten Gelb-

beeren in wechselnder Menge erhalten. Kocht man die Mutterlaugen mit verdünnter Schwefelsäure, so setzen sich abermals Flocken (c) ab. Von diesen ist a, ORTLIEB's *Hydrate d'oxyrhamnine*, in den Beeren fertig gebildet, isomer mit Euxanthinsäure und vielleicht mit dieser einerlei; — b, ORTLIEB's *Hydrate de rhamnine*, ist unlöslich in Wasser, löslich in kochendem Weingeist und daraus beim Erkalten krystallisirend; — c, ORTLIEB's *Rhamnine*, ist leichter löslich in Wasser als a und b und aus Weingeist krystallisirbar. — Alle Substanzen bilden mit Vitriolöl gepaarte Säuren.

	a.	ORTLIEB.		b.	ORTLIEB.		c.	ORTLIEB.
42 C	55,50	55,4	42 C	58,60	58,9	42 C	60,11	60,7
18 H	4,12	4,3	18 H	6,18	6,5	16 H	3,88	3,7
22 O	40,38	40,3	20 O	35,22	34,6	18 O	36,01	35,6
$C^{42}H^{18}O^{22}$	100,00	100,0	$C^{42}H^{18}O^{20}$	100,00	100,0	$C^{42}H^{16}O^{18}$	100,00	100,0

Sämmtlich bei 140° getrocknet.

Nachtrag zu VII, 469.

Rhamnetin.

$$C^{22}H^{10}O^{10} = C^{22}H^{10}O^{8},O^{2}?$$

GELLATLY. *N. Edinb. Phil. J.* 7, 256.

Bildung und Darstellung. 1. Kocht man Xanthorhamnin mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, so fällt Rhamnetin zu Boden, während Traubenzucker gelöst bleibt. Vergl. VII, 1015. — 2. Werden Beeren von *Rhamnus tinctoria* mit kaltem Wasser angerührt, so geht das Xanthorhamnin durch nicht näher bekannte Einflüsse in Rhamnetin über, das sich aus dem Filtrat als gelbes Pulver absetzt.

Weiche, blassgelbe, fast geschmacklose Krystalle.

			GELLATLY. Mittel.
22 C	132	59,46	59,37
10 H	10	4,50	4,41
10 O	80	36,04	36,22
$C^{22}H^{10}O^{10}$	222	100,00	100,00

Löst sich kaum in *Wasser*, leicht in *Alkalien*, durch Säuren fällbar. — Löst sich fast gar nicht in *Weingeist* und *Aether*.

2. Chrysorhamnin.

$$C^{46}H^{22}O^{22}.$$

KANE. *Phil. Mag. J.* 23, 3; *J. pr. Chem.* 29, 481; *Dingl.* 5, 89; *N. Ann. Chim. Phys.* 8, 380.

Findet sich in den unreifen Beeren von *Rhamnus tinctoria*, den Avignonkörnern des Handels (deren innere Wände es mit einer gelben Hülle überzieht) und verschwindet bei der Reife, in Xanthorhamnin übergehend. GELLATLY vermochte es weder aus reifen, noch aus unreifen Beeren zu erhalten. Vergl. über Rhamnusstoffe VII, 1013.

Wird durch Aether aus den Beeren ausgezogen. — Schön goldgelbe, seidenglänzende, sternförmig vereinigte Nadeln.

		Bei 100°.		Kane.	
46	C	276	58,23	58,23	57,81
22	H	22	4,64	4,77	4,64
22	O	176	37,13	37,00	37,55
	$C^{46}H^{22}O^{22}$	474	100,00	100,00	100,00

Kocht man Chrysorhamnin mit *Wasser*, so scheidet sich der gelöste Theil als Xanthorhamnin ab. — Wird nicht durch *Säuren* verändert, durch *Alkalien* gelöst, wie es scheint unter Zersetzung.

Löst sich kaum in kaltem *Wasser*.

Mit Bleioxyd. — Weingeistiges Chrysorhamnin fällt aus essigsaurem Bleioxyd schön-gelben Niederschlag, der 48,62 Proc. Bleioxyd hält. — Durch Bleiessig wird ein gelber Niederschlag erhalten mit 6 At. PbO auf 1 At. Chrysorhamnin.

		Bei 100°.		Kane.
46	C	276	29,98	29,62
22	H	22	2,39	2,19
22	O	176	19,11	19,59
4	PbO	446,8	48,52	48,60
	$C^{46}H^{22}O^{22}$,4PbO	920,8	100,00	100,00

Chrysorhamnin löst sich in *Weingeist*. Es wird durch Abdampfen nicht wieder erhalten, da es sich zersetzt. — Löst sich leicht in *Aether* und krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten unzersetzt.

3. Frangulin.

$C^{12}H^{6}O^{6}$ oder $C^{40}H^{20}O^{20}$.

Binswanger. *Repert.* 104, 151.
Winckler. *Repert.* 104, 145.
L. A. Buchner jun. *Ann. Pharm.* 87, 218; *J. pr. Chem.* 59, 343; *N. J. Pharm.* 24, 50.
Casselmann. *Ann. Pharm.* 104, 77; *N. Repert.* 2, 148; Ausz. *J. pr. Chem.* 73, 153; *N. J. Pharm.* 33, 79.
Phipson. *Compt. rend.* 47, 153; *N. Repert.* 8, 69. — *Chem. News* 1861, 255; *Chim. pure* 3, 316.

Rhamnoxanthin von Buchner u. Binswanger. — Wie es scheint von Buchner entdeckt, aber 1849 von Binswanger zuerst erwähnt und erst von Casselmann rein dargestellt und untersucht. — Einen scharfen extractiven Bitterstoff und einen gelben harzigen Farbstoff der Rinde von *Rhamnus Frangula* beschrieb Gerber (*Br. Arch.* 26, 8); letzterer verhält sich gegen Alkalien und Säuren wie Frangulin. Winckler unterscheidet noch einen rothen Farbstoff der Rinde, unter der Epidermis in der Bastschicht liegend, den er aus der conc. weingeistigen Tinctur mit Aether fällt. Binswanger (*Repert.* 104, 181) unterscheidet vom Frangulin einen in weissen Nadeln krystallisirbaren Bitterstoff der Stammes- und Wurzelrinde von *Rhamnus cathartica*, den er übrigens nach VII, 1018, 2 (mit Bleiessig) darstellt und der sich leicht in Wasser, schwer in starkem Weingeist und Aether löst. — Vergl. über Rhamnusstoffe überhaupt VII, 1013.

Vorkommen. In der Wurzel- und Stammesrinde von *Rhamnus cathartica* und *Frangula*. Buchner. Binswanger. Auf der innern Fläche eines Stückes Wurzelrinde von *Rh. Frangula* fand Buchner nach langem Liegen goldgelbe Nadeln von Frangulin ausgeschieden. Im Bast und in den Gefässen der Markhülle der Faulbaumzweige. Phipson. Scheint theilweis erst beim Liegen der Rinde aus einem amorphen, harzigen Stoffe zu entstehen, da ältere Rinde mehr Frangulin liefert als frisch gesammelte. Casselmann. — Findet sich auch im Samen beider Rhamnusarten. Buchner.

Darstellung. 1. Man lässt die Faulbaumzweige 3 bis 4 Tage

mit Schwefelkohlenstoff übergossen stehen, verdunstet den Auszug zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Weingeist auf, der Fett zurücklässt, verdunstet wieder und krystallisirt aus Aether um. PHIPSON. — 2. Man erschöpft die zerkleinerte Rinde des Stammes oder der Zweige durch Auskochen mit ammoniakhaltigem Wasser, übersättigt die Auszüge mit Salzsäure und überlässt sie mehrere Wochen oder so lange sich selbst, als die entstehenden schwarzbraunen Niederschläge sich noch vermehren. Diese werden gesammelt, ausgewaschen und unter Zusatz von Bleizucker mit Weingeist von 80 Proc. ausgekocht. Das heisse Filtrat mit Wasser bis zur Trübung vermischt, dann ausgekocht, setzt nach mehreren Wochen Frangulin ab, das man aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. CASSELMANN. Auch kann man die wie oben unter Zusatz von Bleizucker bereitete und vom Bleiniederschlag abfiltrirte Lösung mit Bleioxydhydrat (oder Bleiessig) schütteln, wodurch alles Frangulin gefällt wird. Der Niederschlag unter weingeisthaltigem Wasser mit Hydrothion zersetzt, dann mit Weingeist ausgekocht, gibt an diesen das Frangulin ab, das man aus der mit Wasser vermischten Lösung krystallisiren lässt und aus Weingeist umkrystallisirt. So mengt sich dem Frangulin leicht Schwefel, aus dem Hydrothion abgeschieden, bei. CASSELMANN. WINCKLER löst den durch Salzsäure gefällten Niederschlag in Weingeist, verdunstet und erschöpft den Rückstand mit Aether.

Eigenschaften Citrongelbe Krystallmassen von mattem Seidenglanz, unter dem Mikroskop aus undurchsichtigen quadratischen Tafeln gebildet erscheinend. Schmilzt bei etwa 249° (250° PHIPSON) unter Entwicklung gelber Dämpfe und sublimirt unter theilweiser Zersetzung in goldgelben Nadeln. CASSELMANN. Schon bei Mittelwärme langsam flüchtig. BUCHNER. BINSWANGER. Geruch- und geschmacklos.

Bei 100°.			CASSELMANN. Mittel.
12 C	72	57,14	57,19
6 H	6	4,76	4,98
6 O	48	38,10	37,83
$C^{12}H^6O^6$	126	100,00	100,00

Nach HESSE (*Ann. Pharm.* 117, 349) $C^{40}H^{20}O^{20}$, welche Formel dieselbe Zusammensetzung erfordert und besser zur Formel der Nitrofrangulinsäure passt. — CASSELMANN verglich Frangulin mit Chrysophansäure, ohne beide Körper identisch zu finden. HLASIWETZ (*Wien. Acad. Ber.* 17, 381) findet Frangulin der Euxanthinsäure und dem Quercitrin ähnlich, was CASSELMANN's Untersuchung ebenfalls nicht bestätigt.

Zersetzungen. 1. Wird durch warme rauchende *Salpetersäure* in Nitrofrangulinsäure und Oxalsäure verwandelt. CASSELMANN. — 2. Wird durch reducirende Stoffe braun gefärbt. PHIPSON. — 3. Löst sich in kaltem *Vitriolöl* mit dunkelrubinrother Farbe, die beim Erhitzen in braun übergeht und wird durch Wasser gefällt. CASSELMANN. Es färbt sich mit Vitriolöl übergossen sofort schön smaragdgrün, nach einigen Augenblicken purpurfarben, dann roth, auf Wasserzusatz gelb. Giesst man das Vitriolöl vom grün gewordenen Frangulin ab, so bleibt die grüne Farbe constant und wird weder durch Alkalien, noch durch verdünnte Säuren verändert. PHIPSON.

Löst sich nicht in *Wasser*. — Löst sich nicht in kalter concentrirter *Salpetersäure*, vollständig in heisser und krystallisirt beim Erkalten unverändert. CASSELMANN.

Löst sich langsam in kaltem, rascher in erwärmtem wässrigen *Ammoniak*, in wässrigen *Alkalien* mit prächtiger Purpurfarbe. CASSELMANN. Die entstehenden Verbindungen sind löslich in Wasser, Weingeist und Aether, nicht in Schwefelkohlenstoff. PHIPSON. Es wird durch Säuren aus den alkalischen Lösungen gefällt. Es wird nicht durch *Metallsalze* gefällt, aber bildet mit *Metalloxydhydraten* schön gefärbte Lacke. CASSELMANN. Uebersättigt man die ammoniakalische Lösung mit Citronensäure, so fällt *Magnesia* schön violetten Lack. PHIPSON.

Löst sich in 160 Th. warmen *Weingeist* von 80 Proc., beim Erkalten fast vollständig sich ausscheidend. Löst sich kaum in *Aether*. CASSELMANN. Unreines Frangulin löst sich leicht in Aether und Weingeist. — Löst sich in *Schwefelkohlenstoff*, PHIPSON, in *Terpenthinöl* und *fettem Oel*. CASSELMANN. Frangulin färbt Seide, Wolle und Baumwolle. PHIPSON.

4. Nitrofrangulinsäure.

$C^{40}X^{5}H^{11}O^{16}$?

CASSELMANN (1857). *Ann. Pharm.* 104, 84.

Bildung. Beim Erwärmen von Frangulin mit rauchender Salpetersäure neben Oxalsäure. $4C^{12}H^{6}O^{6} + 14NO^{4} = C^{40}H^{11}X^{5}O^{17} + 4C^{2}HO^{4} + 9HO + 9NO^{2}$. CASSELMANN. Vergl. unten.

Darstellung. Man löst Frangulin in warmer rauchender Salpetersäure, verdünnt mit Wasser, verdunstet vorsichtig im Wasserbade fast bis zur Trockne und wäscht den Rückstand mit Wasser aus, bis dieses anfängt dunkelroth gefärbt abzulaufen. Man krystallisirt den Rückstand entweder aus säurehaltigem Wasser oder Weingeist um, wobei die Krystallisation indess erst nach Monaten beendet ist, oder rascher, man verwandelt in Silbersalz, zersetzt dieses in kochendem Weingeist oder Wasser gelöst mit Salzsäure und trennt das ausgeschiedene Chlorsilber, wo das Filtrat bald Krystalle absetzt.

Eigenschaften. Wird aus Wasser in kleinen gelben Tafeln, aus Weingeist in langen seidenglänzenden sternförmig-gruppirten orangefarbenen Nadeln erhalten. Schmeckt bitterlich, herbe; den Speichel purpurroth färbend.

	Bei 100°.					CASSELMANN. Mittel.	PHIPSON.
40 C	240	38,89	40 C	240	39,41	38,7	39,0
5 N	70	11,34	5 N	70	11,50	11,4	11,4
11 H	11	1,78	11 H	11	1,80	2,0	1,9
37 O	296	47,99	36 O	288	47,29	47,9	47,7
$C^{40}X^{5}H^{11}O^{17}$	617	100,00	$C^{40}X^{5}H^{11}O^{16}$	609	100,00	100,0	100,0

CASSELMANN gibt die erstere Formel, O. HESSE (*Ann. Pharm.* 117, 349) die zweite. PHIPSON's (*Chim. pure* 3, 317) Formel $C^{12}N^{2}H^{4}O^{12}$ ist an und für sich unwahrscheinlich und stimmt nicht mit den Analysen. A. WURTZ (*Chim. pure* 3, 317) hält Nitrofrangulinsäure für ein Gemenge von Nitro- und Dinitro-

frangulin, eine Annahme, die nicht mit CASSELMANN's Analysen der Salze vereinbar ist. WELTZIEN's (*Verbind.* 645) Formel $C^{40}X^5H^9O^{26}$,HO setzt in den Salzen 1 At. Krystallwasser voraus. KR.

Zersetzungen. 1. Verpufft beim *Erhitzen* und lässt Kohle. — Färbt sich beim anhaltenden Einleiten von *Hydrothion* in ihre heisse wässrige Lösung unter Abscheidung von Schwefel veilchenblau, worauf Salzsäure veilchenblauen Niederschlag erzeugt.

Verbindungen. Löst sich wenig in kaltem *Wasser*, mit dunkelkarmesinrother Farbe in heissem, und scheidet sich langsam beim Erkalten, rascher auf Zusatz von Säuren in krystallischen Flocken aus. — Färbt sich mit kaltem *Vitriolöl* hellgelb, mit heissem rothbraun. — Löst sich in concentrirter *Salpetersäure* und krystallisirt daraus.

Nitrofrangulinsäure verbindet sich mit den *Basen*. Sie löst sich in wässrigen *Alkalien* mit violettrother Farbe und erzeugt in wässriger Lösung mit *Baryt-*, *Strontian-*, *Kalk-*, *Cadmium-* und *Bleisalzen* feuerrothe Niederschläge.

Nitrofrangulinsaures Kupferoxyd. — Man fügt weingeistige Nitrofrangulinsäure zu wässrigem essigsauren Kupferoxyd. Verfährt man umgekehrt, so werden rothe Flocken erhalten. — Veilchenblaue, nicht krystallische Flocken, nach dem Trocknen dunkelviolettroth. Verpufft beim Erhitzen heftig. Löst sich kaum in Wasser, wenig in Weingeist und Aether, leicht mit veilchenblauer Farbe in Aether.

	Bei 100°.		CASSELMANN.
40 C	240	37,0	37,1
10 H	10	1,5	1,8
5 N	70	10,8	
36 O	288	44,4	
CuO	39,7	6,1	6,6
$C^{40}H^{10}X^5CuO^{17}$	647,7	100,0	

Die Formel von HESSE, $C^{40}X^5CuH^{10}O^{16}$, erfordert 37,50 Proc. C, 1,56 H und 6,25 CuO.

Nitrofrangulinsaures Silberoxyd. — Man fällt weingeistige oder heisse wässrige Nitrofrangulinsäure mit wässrigem Silbersalpeter. — Zinnoberrothe Nadeln von mattem Seidenglanz, beim Erhitzen verpuffend, wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser, in Weingeist und Aether mit dunkelrubinrother Farbe löslich.

	Bei 100°.		CASSELMANN. Mittel.
40 C	240	33,1	33,0
10 H	10	1,3	1,5
5 N	70	9,6	
36 O	288	39,7	
AgO	116	16,0	16,0
$C^{40}H^{10}X^5AgO^{17}$	724	100,0	

HESSE's Formel, $C^{40}X^5AgH^{10}O^{16}$, erfordert 33,52 Proc. C, 1,39 H und 16,21 AgO.

Nitrofrangulinsäure löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether* mit dunkelrother Farbe und bleibt beim Verdunsten gelbgefärbt zurück.

5. Rhamnin.

FLEURY (1841). *J. Pharm.* 27, 666; *J. pr. Chem.* 26, 226; *N. Br. Arch.* 28, 292; *Repert.* 75, 209.
WINCKLER. *Jahrb. pr. Pharm.* 24, 1.
BINSWANGER. *Repert.* 104, 54.

Findet sich in den unreifen Beeren von ***Rhamnus cathartica*** neben Rhamnocathartin (VII, 1022). Ueber Rhamnusstoffe vergl. VII, 1013.

Darstellung. Man presst die unreifen Beeren aus, entfernt den Saft, kocht den Rückstand wiederholt mit Wasser aus und stellt diese Abkochungen zum Krystallisiren hin. Die erhaltenen blumenkohlartigen Krystalle werden durch Abpressen, Auflösen in kochendem Weingeist, Abwaschen des wieder Herauskrystallisirten mit kaltem Wasser und schwachem Weingeist, dann durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist mit Hülfe von Thierkohle gereinigt. FLEURY. WINCKLER reinigt noch durch Fällen der weingeistigen Lösung mit Wasser. — BINSWANGER weicht die getrockneten Beeren in Wasser auf, zerdrückt und presst sie aus. Wird der zum Extract verdunstete Saft mit Weingeist ausgezogen, der weingeistige Auszug mit Wasser behandelt und der ungelöst bleibende, gerbstoffhaltige Theil wieder in warmem Weingeist gelöst, so scheiden sich bei freiwilligem Verdunsten der Lösung Krystalle von Rhamnin aus. — Auch aus dem ausgepressten Saft krystallisirt Rhamnin beim Stehen. Es sammelt sich während der Gährung auf der Oberfläche des Saftes, aber ist unreiner, als das aus dem ausgepressten Rückstande erhaltene. FLEURY.

Eigenschaften. Blassgelbe, blumenkohlartige, kleine Körner, selten büschelförmig vereinigte Nadeln. FLEURY. Blassgelbe Warzen und kleine seidenglänzende Krystalle. BINSWANGER. Nicht flüchtig. — Geschmacklos, BINSWANGER, schmeckt schwach eigenthümlich. FLEURY.

Zersetzungen. Schmilzt beim *Erhitzen,* zersetzt sich und lässt verbrennliche Kohle. BINSWANGER. — Löst sich in erhitzter *Salpetersäure* mit dunkelbrauner Farbe, die Lösung wird bei weiterem Erhitzen rasch blassgelb und lässt beim Verdunsten grösstentheils in Wasser lösliche Krystallmasse und bitteres gelbes Pulver, vielleicht Pikrinsäure. Aus der weit eingeengten salpetersauren Lösung scheidet Wasser (während Kleesäure gelöst bleibt) kurze gelbe, farrenartig vereinigte Nadeln, die sich wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser lösen und nicht durch Metallsalze gefällt werden. Diese Nadeln werden durch Säuren entfärbt, übrigens unverändert beim Verdunsten der sauren Lösung wieder erhalten, sie lösen sich in Weingeist, in Ammoniak mit safrangelber Farbe und krystallisiren aus letzterer Lösung, während ausserdem amorphe Masse bleibt. FLEURY. — Rhamnin ist nicht gährungsfähig. FLEURY.

Rhamnin löst sich nicht oder kaum in kaltem *Wasser*, in kochendem quillt es unter Aufnahme von viel Wasser auf. — Löst sich in kaltem *Vitriolöl* und in kalter conc. *Salzsäure* mit safrangelber Farbe, durch Wasser fällbar. Löst sich in heisser verdünnter Schwefelsäure und krystallisirt beim Erkalten. — Löst sich in wässrigem *Ammoniak* und in *Kalilauge* mit safrangelber (nicht mit purpurrother, BINSWANGER) Farbe, auch in kohlensauren Alkalien, und wird durch Säuren gefällt. Die süssen alkalischen Lösungen lassen beim Verdunsten braune glänzende Massen, die an der Luft wenig feucht werden und Wasser stark färben. FLEURY.

Löst sich wenig in kaltem *Weingeist*, leicht in kochendem, nicht in *Aether*. FLEURY. BINSWANGER.

6. Rhamnocathartin.

HUBERT. *J. Chim. méd.* 6, 193; *Br. Arch.* 34, 142; *Repert.* 35, 293.
F. L. WINCKLER. *Jahrb. pr. Pharm.* 19, 221; 24, 1.
BINSWANGER. *Repert.* 104, 54.

Der unkrystallisirbare Bitterstoff der Beeren von *Rhamnus cathartica.* — Vergl. über Rhamnusstoffe VII, 1013.

Darstellung. 1. Man zerquetscht die Beeren, kolirt, presst aus, verdunstet den Saft zum Extract, erschöpft dieses mit Weingeist von 80 Proc., behandelt die Tincturen mit Thierkohle und destillirt den Weingeist ab. Wird der Rückstand mit kaltem Weingeist von 98 Proc. erschöpft, die stark bittere und braungelb gefärbte Tinctur mit Thierkohle behandelt und verdunstet, so bleibt gefärbtes Rhamnocathartin, das man in 3 Theilen Weingeist von 80 Proc. löst und mit 8 bis 10 Maass Aether vermischt. Nachdem sich die hierdurch fällbaren Stoffe völlig ausgeschieden, wird die klare ätherweingeistige Lösung abgegossen, mit Thierkohle entfärbt und verdunstet. WINCKLER. — 2. Man verdunstet den Saft der reifen Beeren zum Extract, erschöpft dieses mit heissem Weingeist, verdunstet die Tinctur und vermischt den Rückstand mit Wasser, wodurch gelbgrüne pulvrige Rhamnogerbsäure ausgeschieden wird. Das Filtrat mit grob gepulverter gereinigter Knochenkohle geschüttelt, so lange es noch bitter schmeckt, gibt an diese das Rhamnocathartin ab. Man wäscht die Kohle mit kaltem Wasser, trocknet, behandelt sie mit heissem Weingeist und verdunstet die Tinctur. BINSWANGER.

Eigenschaften. Durchscheinende, amorphe, gelbliche, spröde Masse, zum gelben Pulver zerreiblich. Riecht beim Reiben eigenthümlich. Schmeckt sehr widrig, bitter, WINCKLER, und kratzend. BINSWANGER. Neutral. Ziemlich luftbeständig.

Schmilzt bei schwachem *Erhitzen* zum gelben Oel, bräunt sich, entwickelt entzündliche Dämpfe und lässt verbrennliche Kohle. WINCKLER. Liefert mit *Salpetersäure* viel Pikrinsäure. WINCKLER. — Wird bei der Gährung des Saftes nicht zerstört. HUBERT.

Löst sich in *Wasser* nach jedem Verhältniss. WINCKLER. Löst sich nicht in kaltem, etwas in kochendem Wasser, demselben sehr bitteren Geschmack ertheilend, während der Rest schmilzt und sich den Wandungen anhängt. Die heisse Lösung trübt sich beim Erkalten. BINSWANGER. — Die wässrige Lösung wird durch *Ammoniak*, *Alkalien* oder *Bleiessig* bräunlich-goldgelb gefärbt, ohne Fällung, durch Säuren wieder farblos. Sie färbt *Anderthalb-Chloreisen* dunkelbraungrün. WINCKLER.

Löst sich in *Weingeist* nach jedem Verhältniss, nicht in *Aether*. BINSWANGER. WINCKLER. Löst sich in *Aetherweingeist*. WINCKLER.

Glucoside, deren Paarling 24 At. Kohle hält.

Globularin.

G. F. WALZ. *N. Jahrb. Pharm.* 7, 1; ferner 13, 281.

Der Bitterstoff der Blätter von *Globularia Alypum*, welche sich im Handel als falsche Sennesblätter finden.

Darstellung. Man erschöpft die Blätter durch Digeriren mit Weingeist von 0,85 spec. Gewicht, destillirt aus den Tincturen den Weingeist ab, digerirt den in Wasser vertheilten Rückstand mit geschlämmter Bleiglätte längere Zeit fast bei Siedhitze, filtrirt und verdunstet das Filtrat langsam im Wasserbade. Man

entzieht dem Rückstande durch Aether gelben Farbstoff, löst ihn darauf in Wasser und versetzt mit Gerbsäure, wo die Hauptmenge des Globularins in weissen, bald zum Harz zusammenballenden Flocken niederfällt, während ein Theil gelöst bleibt und durch Sättigen mit Ammoniak, aber auch nicht vollständig gefällt werden kann. Man löst den durch Gerbsäure erzeugten Niederschlag in Weingeist, erhitzt unter öfterem Schütteln mehrere Tage lang mit geschlämmter Bleiglätte fast bis zum Sieden und verdunstet nach vollständiger Fällung der Gerbsäure das Filtrat zur Trockne, wo Globularin bleibt. — Ein Theil des Globularins wird bei Digestion der wässrigen Lösung des weingeistigen Extracts mit Bleiglätte gefällt und kann dem Niederschlage durch Weingeist entzogen werden. Er wird durch Verdunsten des Weingeists gewonnen und durch Waschen mit Aether von Globularesin befreit. — Auch die mit Weingeist erschöpften Blätter enthalten noch Globularin, daher man sie zur Gewinnung desselben mit Wasser auskocht, den Absud nacheinander mit Bleizucker und Bleiessig fällt, das Filtrat von Blei befreit, mit kohlensaurem Natron neutralisirt und mit Gerbsäure ausfällt. Aus diesem Niederschlage wird das Globularin wie oben erhalten.

Eigenschaften. Weisses Pulver von bitterem Geschmack.

			Walz. Mittel.
60 C	360	57,32	56,88
44 H	44	7,01	6,63
28 O	224	35,67	36,49
$C^{60}H^{44}O^{28}$	628	100,00	100,00

Walz berechnet das Mittel seiner Analysen unrichtig. Kr.

Zersetzungen. 1. *Verbrennt* auf Platinblech ohne Rückstand. — 2. Trübt sich beim Vermischen seiner wässrigen Lösung mit *Schwefelsäure* unter Ausscheidung von weissen Harzkügelchen und zerfällt beim Kochen vollständig in sich ausscheidendes Globularetin (VII, 508) und Paraglobularetin und in Zucker. Aus 100 Th. Globularetin werden 28,6 Th. Zucker erhalten (falls dieser Zucker ebensoviel Kupferoxyd aus alkalischer Lösung reducirt, wie Rohrzucker [oder Traubenzucker? Kr.]). Nach Walz so: $C^{60}H^{44}O^{28} = C^{24}H^{14}O^{6} + C^{24}H^{16}O^{8} + C^{12}H^{12}O^{12} + 2HO$. — Weingeistiges, nicht völlig reines Globularin hatte bei mehrmonatlichem Stehen angenehmen Geruch nach Ananas angenommen und gab beim Kochen mit Wasser milchiges Destillat, dem Aether wohlriechendes Oel entzog. Beim Kochen mit Säuren gab dieses Globularin dieselben Producte, wie reines und noch wohlriechendes Harz.

Anhang zu Globularin.

1. Globularesin.

$C^{40}H^{36}O^{16}$?

G. F. Walz. *N. Jahrb. Pharm.* 13, 281.

Das wohlriechende Harz der Blätter von *Globularia Alypum*.

Aus dem weingeistigen Extract der Blätter von Globularia zieht Wasser Globularin aus, während Globularesin zurückbleibt. Man löst den Rückstand in Weingeist, digerirt mit Thierkohle und fällt das Filtrat mit Wasser. — Wird bei Darstellung von Globularin diesem durch Aether entzogen, vergl. VII, 1023.

Olivengrüne, durchsichtige, knetbare Masse, vom Geruch der Globulariablätter.

			Walz. Mittel.
40 C	240	59,40	59,95
36 H	36	8,91	9,03
16 O	128	31,69	31,02
$C^{40}H^{36}O^{16}$	404	100,00	100,00

Walz gelangt durch unrichtige Berechnung zu der Formel $C^{40}H^{32}O^{10}$. Kr.

2. Globularitannsäure.

G. F. Walz. *N. Jahrb. Pharm.* 13, 287.

Der gelbe Farbstoff der Blätter von *Globularia Alypum*, nur in weingeistiger Lösung und als Bleisalz bekannt.

Wird aus der wässrigen Lösung des weingeistigen Extracts durch Digeriren mit Bleiglätte nach VII, 1023 gefällt. Man zerreibt den Niederschlag mit Weingeist, zerlegt ihn mit verdünnter Schwefelsäure, schüttelt das grünbraune Filtrat mit etwas kohlensaurem Bleioxyd und fällt mit weingeistigem Bleizucker. So wird gelbes globularitannsaures Bleioxyd erhalten.

Weingeistige und mit Ammoniak neutralisirte Globularitannsäure färbt *salzsaures Eisenoxyd* dunkelgrün und fällt *Kupfervitriol*, *salpetersaures Quecksilberoxyd* und *Silberoxyd* schmutzig-grün.

	Bleisalz bei 100°.		Walz. Mittel.
16 C	96	21,62	21,62
12 H	12	2,70	2,51
14 O	112	25,23	25,62
2 PbO	224	50,45	50,25
$C^{16}H^{12}O^{14}$,2PbO	444	100,00	100,00

Bildet mit *Vitriolöl* braune, durch Wasser in weissen Flocken fällbare Lösung. — Wird durch *Salzsäure* nicht verändert, aber durch *Salpetersäure* von 1,48 spec. Gew. unter Entwicklung rother Dämpfe gelöst. — Löst sich in *Ammoniak* und in *Kalilauge*, durch Säuren fällbar.

Saponin.

Gehlen. *Berl. Jahrb.* 1804, 112.
Schrader. *A. Gehl.* 8, 548.
Buchholz. *Taschenb.* 1811, 33.
Pfaff. *System der Materia med.* 2, 110.
Bley. *N. Tr.* 24, 1, 102; *Ann. Pharm.* 4, 283. — *J. pr. Chem.* 1, 156. — *N. Br. Arch.* 37, 82.
Trommsdorff. *N. Tr.* 24, 2, 28.
Dulong. *J. Pharm.* 13, 567.
Henry u. Boutron-Charlard. *J. Pharm.* 14, 249.
Bussy. *Ann. Chim. Phys.* 51, 390; *J. Pharm.* 19, 1; *Ann. Pharm.* 7, 168; *Schw.* 68, 81.
Fremy. *Ann. Chim. Phys.* 58, 101; *Ann. Pharm.* 15, 187; *J. pr. Chem.* 3, 393.
Quevenne. *J. Pharm.* 22, 460; Ausz. *Ann. Pharm.* 20, 34. — *J. Pharm.* 23, 270.
Malapert. *N. J. Pharm.* 10, 339.
Le Beuf. *Compt. rend.* 31, 652; *J. pr. Chem.* 51, 471.
Scharling. *Ann. Pharm.* 74, 351.
Rochleder u. Schwarz. *Wien. Acad. Ber.* 11, 335; *J. pr. Chem.* 60, 291; Ausz. *Ann. Pharm.* 88, 356; *Lieb. Kopp Jahresber.* 53, 554.
Bolley. *Ann. Pharm.* 90, 211; Ausz. *J. pr. Chem.* 63, 92. — *Ann. Pharm.* 91, 117; Ausz. *J. pr. Chem.* 63, 253.

A. Overbeck. *N. Br. Arch.* 77, 134.
Th. Crawfurd. *Pharm. Vierteljahrsschr.* 6, 361.
Fr. Rochleder u. v. Payr. *Wien. Acad. Ber.* 45, 7; *Chem. Centr.* 1862, 177.

Vorkommen und Geschichte. Findet sich in Pflanzen verschiedener Familien, namentlich in den *Sileneen* (VIII, 33). — In der Wurzel und im Kraut von *Saponaria officinalis.* Von Schrader als *Saponin*, von Pfaff als *kratzender Extractivstoff* bezeichnet. — Ueber Osborne's Princip aus Saponaria vergl. unten. — In der Wurzel von *Gypsophila Struthium*, was Wahlenberg bereits vermuthete; von Bley als *Struthiin* bezeichnet, von Bussy als Saponin erkannt. — In der *Agrostemma Githago*, Malapert, Scharling's *Githagin* darstellend. Wurzel, Cotyledonen und Ovarien halten Saponin, dessen Menge bis zur Reife der Samen zunimmt, nicht Stengel, Blätter und Kelche. Malapert. Die Samen enthalten 0,9 Proc. Saponin, aber das nach Schulze (*N. Br. Arch.* 55, 298 und 56, 163) in den Samenschalen vorkommende basische *Agrostemmin* ist nicht zu finden. Crawfurd. — In der Rinde von *Quillaia Saponaria* (VIII, 15), (bildet Henry u. Boutron's *scharfes Princip*, Bley's *Quillajin*), Le Beuf; von *Monina polystachya* (VIII, 42), von Mouchon (*N. Br. Arch.* 10, 178) als *Moninin* beschrieben, von Le Beuf als Saponin erkannt. In der Monesiarinde von *Chrysophyllum glycyphleum* (VIII, 63) fanden Derosne, Henry u. Payen (*J. Pharm.* 27, 28) *Monesin*, das mit Saponin übereinkommt. — In den folgenden Sileneen: *Dianthus Caryophyllus, Carthusianorum, caesius* und *prolifer; Lychnis chalcedonica, vespertina* und *Flos Cuculi. Silene inflata* und *nutans* halten Saponin, letztere reichliche Mengen, aber nicht im Samen. Malapert. — In der Wurzel von *Anagallis arvensis* und *coerulea.* Malapert.

Das von Gehlen in der Wurzel von *Polygala Senega* entdeckte *Senegin* oder *Polygalin*, welches Buchholz u. Pfaff bereits mit Saponin vereinigten, Quevenne als *Acide polygalique* ausführlich untersuchte und mit Saponin verglich, ist nach Bolley wahrscheinlich einerlei mit Saponin. Aber Bolley befolgte weder Quevenne's Darstellungsweise, noch hatte er überhaupt reines Senegin in Händen, daher hier beide Körper getrennt abgehandelt sind, dagegen die Identität ihrer Zersetzungsproducte als feststehend angenommen ist. Peschier's (*Repert.* 11, 2; 12, 430; 13, 457) *Polygalsäure* möchte für Aepfelsäure zu halten sein. Ueber die Natur des *Polygamarin's* von Reinsch (*Repert.* 67, 305) aus *Polygala amara* müssen weitere Untersuchungen entscheiden.

Die Früchte der Rosskastanien (VIII, 25) halten nach Fremy Saponin, ebenso nach Tipp (*Pharm. Vierteljahrsschr.* 3, 19), nach Rochleder (VIII, 26) einen dem Saponin ähnlichen Stoff. Malapert fand Saponin in den Ovarien während der Blüthe, im Pericarpium der Frucht gleich nach dem Abfallen der Petalen, nur einer Spur nach im Pericarpium bei der Reife.

Arnica montana (VIII, 66) hält nach Buchholz, *Arum maculatum* (VIII, 83) nach Enz (*Pharm. Viertelj.* 8, 27), *Capsella bursa pastoris* (VIII, 38) nach Daubrawa (*Pharm. Viertelj.* 3, 337), die Rinde von *Gymnoclodeis canadensis* nach Braconnot (*Ann. Chim. Phys.* 50, 382), die Wurzel von *Polypodium vulgare* (VIII, 92) nach Pfaff Saponin. Wahlenberg vermuthet es in den Früchten von *Sapindus Saponaria* (VIII, 26), *laurifolius, rigidus*, Rochleder u. Schwarz in denen von *Pircunia abyssinica* und in vielen Sapindaceen und Mimoseen.

Der *kratzende Extractivstoff* der Wurzel von *Primula veris* (VIII, 63) von Hünefeld (*J. pr. Chem.* 7, 57) ist vielleicht ebenfalls Saponin.

Darstellung. A. Aus der Wurzel von Saponaria oder Gypsophila Struthium.

1. Man erschöpft die zerschnittene Wurzel mit kochendem Weingeist von 0,824 spec. Gew., erkältet das Filtrat, sammelt den nach 24 Stunden ausgeschiedenen Bodensatz von Saponin, wäscht ihn mit Aether und Weingeist und trocknet bei 100°. Rochleder u. Schwarz. Overbeck behandelt die weingeistige Lösung mit Thierkohle. — Schrader zog das wässrige Extract mit warmen Weingeist, oder das weingeistige Extract mit Wasser aus. — Kocht man mit schwachem Weingeist, engt ein

und vermischt mit absolutem Weingeist, so erhält man mit Gummi oder Zucker verunreinigtes Saponin. ROCHLEDER u. SCHWARZ. — 2. Man befreit die grobgepulverte Wurzel durch Aether von Harz und Talg, kocht sie mit Weingeist aus und sammelt die beim Erkalten und Einengen niederfallenden Flocken. BLEY. BUSSY.

B. *Aus der Quillaia-Rinde.* Diese ist das geeignetste Material zur Darstellung des Saponins für gewerbliche Zwecke. LE BEUF. Man verfährt nach A. 1, LE BEUF, oder man kocht das wässrige Extract mit Weingeist aus, filtrirt kochend und reinigt die beim Erkalten und Einengen niederfallenden weissen Flocken durch Auflösen in Weingeist mit Hülfe von Thierkohle. HENRY u. BOUTRON. BLEY.

C. *Aus dem Samen von Agrostemma Githago.* — 1. Man befreit die grobgepulverten trocknen Samen durch wiederholtes Ausziehen mit Aether, dann durch einmaliges Ausziehen mit kaltem Weingeist von 92° Tralles vom fetten Oel, kocht den Rückstand mehrere Male mit Weingeist von 84° Tr. aus, filtrirt kochend und sammelt das beim Erkalten sich ausscheidende Saponin, von dem durch Vermischen der Mutterlauge mit absolutem Weingeist noch etwas erhalten wird. Man löst sämmtliches erhaltene Saponin in Wasser, filtrirt von Pflanzenleim ab, fällt die Lösung mit Bleizucker, beseitigt den Niederschlag, fällt das Filtrat mit Bleiessig, zerlegt letzteren Niederschlag nach vollständigem Auswaschen unter Wasser mit Hydrothion, verdunstet das wasserhelle Filtrat zur Trockne oder fällt es mit absolutem Weingeist. SCHARLING. — 2. Man fällt den wässrigen Auszug des Samens mit Kupfervitriol, leitet durch das Filtrat Hydrothion, filtrirt, digerirt mit kohlensaurem Baryt, fällt die gebildeten Barytsalze durch Weingeist, entfernt sie durch Abfiltriren und verdunstet entweder stark, wo das Saponin durch absoluten Weingeist zu fällen ist, oder man dampft zur Trockne ab und kocht den Rückstand mit Weingeist von 93° Tr. aus. So hält es noch etwas Baryt. SCHARLING. — 3. CRAWFURD digerirt das Samenpulver mit warmen wässrigen Weingeist, verdunstet zum Syrup, mengt mit Holzkohle und und trocknet völlig ein. Dem Rückstande wird durch Auskochen mit Weingeist das Saponin entzogen.

D. *Aus den Rosskastanien.* Man erschöpft die gepulverten Samen mit kaltem Weingeist und destillirt aus den Tincturen den Weingeist ab. Die rückbleibende gelbliche Gallerte besteht grösstentheils aus Saponin, welchem Fett, bittere krystallisirbare Materie und gelber Farbstoff beigemengt sind, und welches man durch Ausziehen mit Aether von Fett befreit. FREMY.

Reinigung. Das nach 1 aus *Gypsophila* erhaltene Saponin hält bisweilen, wohl bei besonderer Beschaffenheit der äusserlich gleichen Wurzel, fremde Stoffe beigemengt, daher es dann bei der Analyse kleineren Gehalt an Kohle und Wasserstoff zeigt. Man löst es in möglichst wenig Wasser und fügt gesättigtes Barytwasser zu, wodurch Saponin-Baryt gefällt wird, während die Beimengungen gelöst bleiben. Der weisse Niederschlag, mit Barytwasser gewaschen, dann in Wasser gelöst, scheidet beim Einleiten von Kohlensäure und Erwärmen kohlensauren Baryt aus, nach dessen Entfernung Aetherweingeist reines Saponin fällt. ROCHLEDER u. v. PAYR.

Eigenschaften. Weisses, nicht krystallisches, zerreibliches Pulver. BUSSY. HENRY u. PLISSON. OVERBECK. Farblos, ROCHLEDER u.

SCHWARZ, gelbweiss. QUEVENNE. Wird durch Fällen der concentrirten wässrigen Lösung mit Weingeist als weisse, stärkmehlartige Masse erhalten, aber löst sich, wenn der Weingeist verdunstet, im rückbleibenden Wasser zum Syrup, der zur hornartigen zähen Masse austrocknet. CRAWFURD. SCHARLING. Geruchlos, HENRY u. PLISSON, riecht eigenthümlich gewürzhaft, QUEVENNE; im trocknen Zustande geruchlos, in Wasser gelöst eckelhaft riechend. SCHARLING. Der Staub reizt heftig zum Niesen. Schmeckt anfangs süsslich, dann brennend und beizend und kratzt anhaltend im Halse. — Ein Tropfen der wässrigen Lösung in's Auge gebracht, macht heftig brennende Schmerzen und Erweiterung der Pupille. SCHARLING. Neutral gegen Pflanzenfarben. Reagirt nach QUEVENNE sauer. Wirkt giftig auf kleinere Thiere. SCHARLING.

Berechnungen nach

ROCHLEDER u. SCHWARZ.			OVERBECK.			BOLLEY.		
24 C	144	52,17	42 C	252	47,54	36 C	216	49,54
20 H	20	7,24	38 H	38	7,16	28 H	28	6,42
14 O	112	40,59	30 O	240	45,30	24 O	192	44,04
$C^{24}H^{20}O^{14}$	276	100,00	$C^{42}H^{38}O^{30}$	530	100,00	$C^{36}H^{28}O^{24}$	436	100,00

Berechnungen nach ROCHLEDER u. v. PAYR.

Bei 100°.			Bei 100° im Vacuum.		
128 C	768	52,97	128 C	768	53,30
106 H	106	7,31	105 H	105	7,29
72 O	576	39,72	71 O	568	39,41
$C^{128}H^{106}O^{72}$	1450	100,00	$C^{128}H^{105}O^{71}$	1441	100,00

BUSSY.	ROCHLEDER u. SCHWARZ. Bei 100°.	OVERBECK. Mittel. Bei 100°.	BOLLEY. Mittel.	CRAWFURD.
C 50,00	52,54	46,81	49,10	50,72
H 7,40	7,26	7,51	6,88	7,44
O 42,60	40,29	45,68	44,02	41,84
100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

ROCHLEDER u. v. PAYR.

	Bei 100°. Mittel.	Bei 100° im Vacuum. Mittel.
C	52,64	53,17
H	7,37	7,57
O	39,99	38,26
	100,00	100,00

Das Saponin von ROCHLEDER u. SCHWARZ hielt noch etwas Harz und Zersetzungsproducte, BOLLEY's Saponin gegen 1 Proc. Asche, die in Abzug gebracht ist. Ein Mal hielt das von ROCHLEDER u. v. PAYR untersuchte Saponin 4,3 Proc. Asche, der Aschengehalt der übrigen Substanzen ist nicht angegeben. Früher glaubte ROCHLEDER die Abweichungen der Analysen durch Veränderungen bedingt, die das Saponin beim Trocknen erleidet, aber später hält er das Saponin mit kleinerem Kohlegehalt für unrein, wie auch v. PAYR vor der Reinigung mit Barytwasser 48,7 Proc. C und 6,9 H in demselben fand. — Ueber die Formel vergl. Zers. 5. Saponin ist hier auf Grund von BOLLEY's Formel für Sapogenin (VII, 521) zu den Glucosiden mit 24 At. C. gestellt, wenn gleich ROCHLEDER u. v. PAYR's Untersuchung ihm eine andere, aber immer noch unbestimmte Stellung zuweist.

Zersetzungen. 1. Liefert bei der trocknen Destillation unter Auf-

blähen viel saures brenzliches Oel. BUSSY. — 4. Wässriges Saponin verschluckt *Sauerstoff* und trübt sich, entwickelt Kohlensäure und setzt weisse elastische Flocken ab. SCHRADER. BRACONNOT. Es wird durch wiederholtes Abdampfen seiner Lösung dunkler. BUCHHOLZ. Weingeistiges Saponin im lose bedeckten Gefäss ein Jahr hingestellt, lieferte ein Mal Nadeln, ohne Asche verbrennend. SCHARLING. — 3. Bildet mit *Vitriolöl* rothgelbe, dann lebhaft rothe, DULONG, violettrothe Lösung. QUEVENNE. Es ertheilt dem Vitriolöl rothe, beim Erhitzen violettrothe Färbung und verkohlt endlich. BLEY. — 4. Saponin in 12 Th. *Chlorwasser* gelöst bildet braune, trübe Flüssigkeit, die in 12 Stunden weisse, in Weingeist lösliche Flocken absetzt. BUCHHOLZ. BRACONNOT. *Jodtinctur* verändert wässriges Saponin nicht. BLEY. — 5. Durch verdünnte *Mineralsäuren* wird Saponin langsam in der Kälte, rascher beim Erhitzen in Sapogenin (VII, 521) und ein Kohlehydrat zerlegt. OVERBECK. ROCHLEDER u. SCHWARZ. Saponin der Rosskastanien scheidet beim Erhitzen mit Salzsäure oder bei Einwirkung des electrischen Stromes sogleich, beim Hinstellen mit Salzsäure nach einiger Zeit Sapogenin aus, welches aus Saponin der *Saponaria* erst beim Erhitzen mit Salzsäure erhalten wird. FREMY. — Saponin löst sich völlig in kalter conc. Salzsäure ohne aufzuquellen und erzeugt auch bei Wasserzusatz keinen Niederschlag. Beim Kochen mit gleichviel Wasser und Salzsäure löst es sich ebenfalls ohne Bildung eines gallertartigen Niederschlages, aber scheidet auf Zusatz von Wasser weisse Flocken von Sapogenin ab. QUEVENNE. Saponin und Senegin verhalten sich gleich gegen Salzsäure. BOLLEY. Essigsäure wirkt wie Salzsäure, wenn gleich langsamer, daher man Saponin nicht durch Auflösen in weingeistiger Essigsäure von Asche reinigen kann. Formel für die Zersetzung: a. nach ROCHLEDER u. SCHWARZ, welche das Spaltungsproduct für einerlei mit Chinovin halten: $C^{24}H^{20}O^{14} = C^{12}H^{9}O^{3} + C^{12}H^{11}O^{11}$; b. nach OVERBECK: $C^{42}H^{18}O^{30} = C^{18}H^{14}O^{6} + C^{24}H^{24}O^{24}$; c. nach BOLLEY: $2C^{36}H^{24}O^{20} + 10HO = C^{24}H^{18}O^{10} + 4C^{12}H^{10}O^{10}$ Ueber das entstehende Kohlehydrat vergl. VII, 777 und unten.

Saponin vermag beim Zerlegen durch Säuren verschiedene Spaltungsproducte zu liefern, je nachdem von den in ihm vorhandenen 6 At. Kohlehydrat 2, mehrere oder alle austreten. Von diesen Producten werden die ersten durch wässrige Säuren erhalten, aber vollständige Spaltung gelingt nur durch weingeistige Salzsäure. ROCHLEDER u. v. PAYR. Somit wären nur die unter d. beschriebenen Krystalle als das wahre Sapogenin, der VII, 521 abgehandelte Körper als ein Product der unvollständigen Spaltung zu betrachten.

a. Das durch Austritt von 2 At. Kohlehydrat aus Saponin, $C^{128}H^{106}O^{72}$, entstandene Spaltungsproduct könnte FREMY's Aesculinsäure (VII, 521 und 522, Analyse b.) sein, der Formel $C^{104}H^{82}O^{48}$ im Gehalt an Kohle entsprechend (Rechnung 57,25 Proc. C, 7,52 H). ROCHLEDER.

b. Mit Barytwasser gereinigtes Saponin liefert beim Erhitzen mit wässriger Salzsäure 53,1 Proc. Zucker und gallertartige Flocken, die bei 100° im Mittel 65 Proc. C und 8,64 H halten, der Formel $C^{80}H^{62}O^{28}$ (Rechnung 62,66 Proc. C, 8,09 H) nahezu entsprechend. Hier ist die Zersetzung hauptsächlich nach der Gleichung $C^{128}H^{106}O^{72} + 4HO = C^{80}H^{62}O^{28} + 4C^{12}H^{12}O^{12}$ vor sich gegangen (Rechnung 49,6 Proc. $C^{12}H^{12}O^{12}$). Auch OVERBECK's Sapogenin $C^{80}H^{61}O^{27}$ (VII, 522) gehört hierher. ROCHLEDER u. v. PAYR.

c. Bei länger fortgesetztem Kochen mit wässriger Salzsäure werden 62,66 Proc. Zucker und eine Gallerte $C^{62}H^{52}O^{18}$ (Rechn. 67,55 Proc. C, 8,61 H) erhalten. $C^{128}H^{106}O^{72} + 6HO = C^{68}H^{52}O^{18} + 5C^{12}H^{12}O^{12}$ (Rechnung 59,8 Proc. $C^{12}H^{12}O^{12}$). Hierher scheint das von ROCHLEDER u. SCHWARZ (VII, 522, b.) analysirte Sapogenin zu gehören.

d. Werden die beim Kochen von Saponin mit wässriger Salzsäure sich abscheidenden Flocken in wasserfreiem Weingeist gelöst, so scheidet mehrstündiges Durchleiten von Salzsäuregas durch die kochende Lösung weisse Krystalle, $C^{56}H^{42}O^{8}$, aus, durch vollständige Spaltung des Saponins entstanden. $C^{128}H^{106}O^{72}+8HO = C^{56}H^{42}O^{8} + 6C^{12}H^{12}O^{12}$. Rochleder u. v. Payr. Die Krystalle, nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist bei 100° getrocknet, halten im Mittel 75,78 Proc. C, 9,76 H und 14,46 O (Rechn. für $C^{56}H^{42}O^{8}$ = 76,02 Proc. C, 9,50 H, 14,48 O). Sie lösen sich nicht in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heissem Weingeist und kaum in wässriger Kalilauge. Aus der leicht erfolgenden Lösung in weingeistigem Kali werden sie durch wässrige Kalilauge fast vollständig als Sapogenin-Kali gefällt, das beim Waschen das Kali abgibt. Rochleder u. v. Payr.

Das neben Sapogenin auftretende Kohlehydrat ist bei seiner Abscheidung in Weingeist unlöslich, erst durch längere Einwirkung heisser Säuren wird es in Traubenzucker verwandelt. Rochleder u. v. Payr. Vergl. die übrigen Angaben VII, 777 unten.

7. *Salpetersäure* von 1,33 spec. Gew. löst Saponin leicht, entwickelt beim Erhitzen rothe Dämpfe, scheidet schwefelgelbes Harz, dann beim Erkalten weisse pulvrige Schleimsäure ab. Ausserdem bildet sich Kleesäure. Crawfurd. Die Lösung von Saponin in conc. Salpetersäure scheidet mit Wasser Xyloïdin und sehr bittere Materie ab. Braconnot. (*Ann. Chim. Phys.* 52, 293). Vergl. auch Bussy, Henry u. Plisson, Scharling, Fremy.

8. Beim Behandeln von Saponin aus Rosskastanien mit *Kalilauge* entsteht anfangs die Verbindung eines gelben in Saponin enthaltenen Farbstoffs mit Kali, dann Sapogenin-Kali (aesculinsaures Kali), aus dessen Lösung Säuren Sapogenin scheiden. Fremy. So lässt sich aus dem Saponin der Saponaria kein Sapogenin erhalten. Fremy. Wässriges Saponin mit Kalilauge gekocht, dann mit Salzsäure gemischt, gibt weissen, ziemlich reichlichen, nicht gallertartigen Niederschlag von Sapogenin. Quevenne. Saponin wird beim Eindampfen mit Kalilauge braun, der Rückstand gibt mit Wasser braune Lösung, aus der Säuren keine Aesculinsäure Fremy's fällen. Rochleder u. Schwarz. Durch Einwirkung von Kali auf Saponin wird schön krystallisirte Säure und amorphe Substanz erhalten, letztere durch Salzsäure in zwei Producte zerfallend. v. Payr u. Rochleder (*Wien. Acad. Ber.* 24, 42).

9. Scheidet beim Kochen mit alkalischer *Kupferoxydlösung* wenig Kupferoxydul aus. Bolley. Es gibt nach Scharling mit Kupfervitriol und Kali blaugrünen Niederschlag, ohne Kupferoxyd zu reduciren.

Verbindungen. Getrocknetes Saponin ist sehr wenig hygroskopisch. Scharling. — Es löst sich leicht in *Wasser*, bei $^1/_{1000}$ Gehalt der Lösung zur schäumenden Flüssigkeit. Schrader, Bussy u. A. Schwillt mit wenig Wasser zum undurchsichtigen Hydrat an, das beim Austrocknen wieder durchsichtig wird. Henry u. Plisson.

Wässriges Saponin wird durch kalte verdünnte *Säuren* nicht verändert, Bussy, und verbindet sich nicht mit ihnen. Scharling.

Löst sich wenig in kaltem wässrigen *Ammoniak* und *Kali*, mehr in warmen. Bley. Alkalien und Kalkwasser fällen wässriges Saponin nicht, Bussy, sie färben es gelb, Buchholz, Braconnot, ebenso Ammoniak, Dulong, und kohlensaures Kali. Trommsdorff.

Die Lösung von 1 Theil Saponin in 4 Th. Wasser fällt aus

Barytwasser weissen Niederschlag, im überschüssigen Saponin und Barytwasser löslich. Bussy. Die Verbindung löst sich nicht oder kaum in Barytwasser, leicht in reinem Wasser. Rochleder u. v. Payr.

Wässriges Saponin fällt kein *Metallsalz*. Braconnot.

Mit *Bleizuckerlösung* gibt wässriges Saponin gallertartigen Niederschlag. Beim Kochen des Filtrats wird noch ein pulvriger Niederschlag erhalten, der erst beim Auswaschen aufquillt. Rochleder u. Schwarz. Der Niederschlag ist in Essigsäure löslich. Buchholz. Nach Braconnot und Bussy fällt Bleizucker Saponinlösung nicht.

Bleiessig fällt aus wässrigem Saponin reichlichen (käsigen, Henry u. Boutron) Niederschlag. Bussy.

Salzsaures Eisenoxyd färbt wässriges Saponin blass-olivengrün und fällt nach längerer Zeit hellgraue Flocken. Buchholz.

Weingeistiges Saponin fällt weingeistiges *salpetersaures Silberoxyd*. Scharling.

Saponin löst sich leichter in wässrigem *Weingeist*, als in starkem und nicht in absolutem. Schrader u. A. Die Lösung schäumt nicht. Es löst sich in 400 Th. absolutem Weingeist. Bley. Salzsäure und Essigsäure vermehren die Löslichkeit in Weingeist. Bussy. Concentrirtes wässriges Saponin wird durch Weingeist gefällt. Crawfurd.

Löst sich nicht in *Aether* und *flüchtigen Oelen*. Es fällt *Leimlösung* nicht, Trommsdorff. Es fällt *Gallustinctur* nach Braconnot u. Dulong in fahlgelben Flocken, nach Scharling nur, wenn es unrein ist.

Osborne's *Princip der Saponaria officinalis*. — Findet sich in der Wurzel bloss vor der Blüthe. Wird aus dem wässrigen Absud erhalten. — Weissliche, strahlig vereinigte Nadeln, bei mässiger Hitze schmelzend. Aeusserst bitter. Neutral. — Schwillt im *Feuer* auf und schwärzt sich; wird durch heisses *Vitriolöl* verkohlt. — Löst sich in weniger als 2 Th. *Wasser*, löst sich in *Weingeist* und *Aether*, nicht in *Terpenthinöl*. Osborne (*Phil. Ann.* 11, 302; *Kastn. Arch.* 8, 293; *Berl. Jahrb.* 1827, 2, 147; *Berz. Jahresb.* 7, 269).

Senegin.

Gehlen. *Berl. Jahrb.* 1804, 112.
J. Dulong. *J. Pharm.* 13, 567.
Trommsdorff. *N. Tr.* 24, 2, 28.
Quevenne. *J. Pharm.* 22, 460; Ausz. *Ann. Pharm.* 20, 34. — *J. Pharm.* 23, 270.
Bolley. *Ann. Pharm.* 90, 211; Ausz. *J. pr. Chem.* 63, 92. — *Ann. Pharm.* 91, 117; Ausz. *J. pr. Chem.* 63, 253.
W. Procter jun. *Chem. News* 1861, 40; *Krit. Zeitschr.* 4, 153.

Polygalin, Acide polygalique. — Von Gehlen in der Wurzel von *Polygala Senega* neben Harz aufgefunden und als ein in Wasser und Aether durchaus unlöslicher, in Weingeist löslicher Stoff beschrieben. Von Pfaff als *kratzender Extractivstoff*, von Buchholz als *Senegin* mit dem in Wasser löslichen Saponin vereinigt. Dulong vermochte Gehlen's Senegin nicht zu erhalten, aber stellte aus der Senegawurzel ein mit Gehlen's Harz übereinkommendes und ein zweites Product, als *Matière acre* dar, welches letztere einigermassen mit dem Saponin übereinkommt. Quevenne scheint zuerst ein reines Senegin erhalten zu haben. Dieses ist nach ihm verschieden, nach Bolley, der indess Quevenne's Darstellungsmethode nicht befolgte, einerlei mit Saponin. — Nach A. Vogel jun.

(*N. Repert.* 6, 289) ist Pikrolichenin (VII, 523) einerlei mit Senegin oder wenigstens gleich zusammengesetzt.

Darstellung. Aus der Senegawurzel. 1. Man zieht die Wurzel mit kaltem Wasser aus, engt den Auszug ein, filtrirt von den ausgeschiedenen Flocken, die Senegin und Erdsalze halten, ab, fällt mit Bleizucker, befreit das Filtrat durch Hydrothion von Blei, verdunstet zum Extract, zieht dieses mit Weingeist von 36° aus, verdunstet die Tinctur, befreit den Rückstand durch Aether von gelbem Farbstoff und Fett, löst ihn in Wasser, fällt die Lösung mit Bleiessig, wäscht den Niederschlag und zerlegt ihn mit Hydrothion. Das Senegin bleibt zum Theil beim Schwefelblei, zum Theil geht es in Lösung, daher man a. das Schwefelblei sammelt und mit Weingeist auskocht; b. die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne verdunstet und den Rückstand mit Weingeist auskocht. Aus den heiss filtrirten Tincturen scheidet sich beim Erkalten und freiwilligem Verdunsten Senegin, das man nöthigenfalls durch Wiederauflösen in Weingeist und Behandeln mit Thierkohle reinigt. QUEVENNE. Die mit Wasser erschöpfte Senegawurzel liefert beim Auskochen mit Weingeist noch Senegin, das sich beim Erkalten und Einengen der Tincturen ausscheidet. Man reinigt es durch Aether von Fett, dann mit Bleiessig wie oben. QUEVENNE. — 2. BOLLEY fällt die wässrige Lösung des officinellen Senegaextracts mit Bleizucker, sammelt und wäscht den Niederschlag, zerlegt ihn durch Hydrothion, verdunstet das Filtrat zur Trockne, kocht den Rückstand mit Weingeist aus, verdunstet die Tinctur, behandelt den Rückstand mit Aether, löst den nicht vom Aether aufgenommenen Theil in Wasser, fällt die Lösung mit Bleiessig, zerlegt den ausgewaschenen Niederschlag unter Wasser mit Hydrothion, verdunstet das Filtrat und reinigt das zurückbleibende Senegin durch wiederholtes Auflösen in kochendem Weingeist und Erkälten. BOLLEY glaubt so nach QUEVENNE zu verfahren, dessen Vorschrift von der seinigen aber dadurch abweicht, dass QUEVENNE das mit Bleizucker ausgefällte Filtrat, BOLLEY den durch Bleizucker erzeugten Niederschlag auf Senegin verarbeitet. Letzterer Niederschlag enthält nach QUEVENNE nur Spuren von Senegin. KR. — 3. Man erschöpft das Wurzelpulver mit Weingeist von 33°, destillirt den meisten Weingeist ab, befreit den rückbleibenden Syrup mit Aether von Fett, sammelt den nach einigem Stehen gebildeten Absatz, vertheilt ihn in Wasser, fügt zu der trüben Flüssigkeit etwas Weingeist, wodurch die Bildung eines Niederschlages erleichtert wird, und lässt mehrere Tage stehen. Den entstandenen Bodensatz sammelt man und reinigt ihn durch Auflösen in warmem Weingeist mit Hülfe von Thierkohle, wo beim Erkalten des Filtrats Senegin niederfällt. Die vom Bodensatz abgegossene Flüssigkeit hält noch etwas Senegin, durch Fällen mit Bleiessig nach 1. zu gewinnen. QUEVENNE. — 4. Man erschöpft Senegawurzelpulver mit einem Gemenge von 2 Th. Weingeist und 1 Th. Wasser, engt die Tinctur ein und schüttelt den Rückstand wiederholt mit Aether, so lange sich dieser noch färbt. Der rückständige Syrup mit einem Gemenge von 3 Th. Weingeist auf 1 Th. Aether einige Zeit unter öfterem Umschütteln hingestellt, scheidet Senegin als kaum gefärbten Niederschlag ab, den man mit Aetherweingeist wäscht,

zwischen Papier presst und trocknet. Reinigung durch Auflösen in kochendem Wasser und Fällen mit Aetherweingeist, Wiederlösen in kochendem Weingeist und Entfärben mit Thierkohle. PROCTER.

Aeltere Vorschriften. GEHLEN befreit das weingeistige Extract der Senegawurzel durch Aether vom Weichharz, dann durch Wasser von einer süssen und einer scharfen Materie. Als DULONG so verfuhr, löste Aether einen Theil und Wasser den Rest, aber TROMMSDORFF erhielt so ein mit GEHLEN's Senegin einigermassen übereinstimmendes Product. Vergl. DULONG's Vorschriften zur Darstellung des Harzes und scharfen Extractivstoffes (*J. Pharm.* 13, 572).

Eigenschaften Aus weingeistiger Lösung beim Erkalten ausgeschieden: weisses Pulver; durch Abdampfen der wässrigen Lösung erhalten: undurchsichtige, grünlich-weisse Schuppen. QUEVENNE. Graugelbliches, nicht völlig weisses Pulver. BOLLEY. Luftbeständig. Riecht wie Saponin, aber weit schwächer, schmeckt wie Saponin und erregt wie dieses in kleinster Menge heftiges Niesen. Röthet Lackmus. QUEVENNE. GEHLEN. Giftig. QUEVENNE.

			QUEVENNE.	BOLLEY.
			Mittel.	Mittel. Bei 100°.
36 C	216	54,00	54,62	53,58
24 H	24	6,00	7,53	6,23
20 O	160	40,00	37,85	40,19
$C^{36}H^{24}O^{20}$	400	100,00	100,00	100,00

So nach BOLLEY, nach QUEVENNE $C^{32}H^{18}O^{11}$, nach DELFFS (*N. Jahrb. Pharm.* 11, 356) $C^{28}H^{20}O^{14}$. — QUEVENNE's Analysen sind unter der Voraussetzung umgerechnet, dass er C = 76,5 angenommen habe. BOLLEY's Senegin enthielt 1,13 Proc. Asche, die bei der Berechnung in Abzug gebracht sind.

Zersetzungen. 1. Wird beim *Erhitzen* auf 200° nur wenig, bei stärkerem Erhitzen völlig zersetzt. QUEVENNE. — 2. *Brennt* auf Platinblech erhitzt mit russender Flamme und lässt leichte, völlig verbrennliche Kohle. QUEVENNE. GEHLEN's Senegin schmilzt nicht im Feuer, aber bläht sich auf, entzündet sich mit Geruch nach verbranntem Weinstein und Senega und lässt Kohle. — 3. Verhält sich gegen *Vitriolöl* wie Saponin. QUEVENNE. — 4. Vertheilt man Senegin in 30 Th. kalter concentrirter *Salzsäure*, so quillt es wie Traganth auf und bildet grünliche Gallerte von Sapogenin. Kochende conc. Salzsäure verkohlt es theilweise unter rascherer Bildung der Gallerte, verdünntere bildet beim Kochen nur die Gallerte. QUEVENNE. Wässriges Senegin trübt sich beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure unter Ausscheidung weisser gallertartiger Flocken und zerfällt in Sapogenin und einen süssen, Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirenden Körper. BOLLEY. Kleesäure, Citronsäure und Essigsäure verändern beim Kochen die wässrige Lösung nicht. QUEVENNE. — 5. Löst sich in conc. *Salpetersäure* mit gelber Farbe, liefert beim Erhitzen etwas Kleesäure und eine blassgelbe Materie, die mit Wasser gewaschen herb und bitter schmeckt. QUEVENNE. Bildet mit Salpetersäure Pikrinsäure und Oxalsäure. PROCTER. Bildet mit Salpetersäure trübe Lösung, die beim Erwärmen zum Theil zur Gallerte gerinnt. GEHLEN. — 6. Wässriges Senegin zerfällt beim Kochen mit *Aetzkali* und scheidet dann auf Zusatz von Salzsäure Gallerte aus. QUEVENNE. — Es zeigt beim Kochen mit alkalischer *Kupferoxydlösung* eine undeutliche Abscheidung von Kupferoxydul. BOLLEY.

Verbindungen. Löst sich langsam in kaltem, schnell (reichlicher, BOLLEY) in heissem *Wasser*. Die Lösung schäumt stark beim Schütteln. QUEVENNE. Löst sich nach GEHLEN durchaus nicht in Wasser.

Verbindet sich nach QUEVENNE und PROCTER mit den Basen und bildet die polygalasauren Salze, *Polygalates*. Wässriges Senegin treibt weder aus kohlensauren, noch aus Hydrothion-Alkalien Kohlensäure oder Hydrothion aus, auch nicht in der Wärme. Es färbt sich beim Neutralisiren mit Alkalien grünlich und lässt beim Verdunsten grünliche durchsichtige Häutchen. QUEVENNE. Die Lösung von Senegin in Natronlauge ist durch Säuren in weissen Flocken fällbar. TROMMSDORFF. (Vergl. oben.) Aus dem wässrigen Aufguss der Senegawurzel lässt sich durch Säuren Senegin fällen, dass sich beim Auswaschen theilweise wieder löst. BUCHNER. (*Repert.* 88, 176).

Barytwasser fällt aus wässrigem Senegin reichlichen weissen Niederschlag, aber die Lösung von Senegin in Kalilauge fällt salzsauren Baryt nicht. QUEVENNE. — Mit *Magnesia* bildet Senegin eine lösliche Verbindung. QUEVENNE.

Wässriges Senegin erzeugt mit wenig *Bleizucker* schwache Trübung, die durch mehr Bleizucker verschwindet. Die Verbindung von Senegin mit Magnesia fällt Bleizucker weiss. Wässriges Senegin fällt *Bleiessig*. QUEVENNE.

Wässriges Senegin fällt *salpetersaures Quecksilberoxydul*, nicht *Sublimat*, *Kupferoxyd-*, *Eisenoxyd-* und *Silberoxydsalze*, auch nicht *Brechweinstein*. QUEVENNE.

Senegin löst sich mehr in wässrigem, als in absolutem *Weingeist*, mehr in heissem, als in kaltem. GEHLEN. BOLLEY. Es löst sich in kochendem absolutem Weingeist nach jedem Verhältniss und scheidet sich beim Erkalten zum Theil aus. QUEVENNE.

Löst sich nicht in *Aether*, *Essigäther*, *flüchtigen* und *fetten Oelen*. GEHLEN. QUEVENNE.

Wässriges Senegin erzeugt mit *Galläpfeltinctur* schmutzig weissen Niederschlag. QUEVENNE.

Gelber Farbstoff der Senega. — Wird der wässrige Senegaauszug mit Bleizucker gefällt, das durch Hydrothion vom Blei befreite Filtrat verdunstet, der Rückstand mit Weingeist von 36° ausgezogen, die Tinctur verdunstet, und der Rückstand mit Aether behandelt, so nimmt der Aether gelben Farbstoff auf, der beim Verdunsten zurückbleibt. — Gelbbraune Schuppen, die bei 160° schmelzen, geruchlos, sehr bitter. Röthet Lackmus.

Liefert bei *trockner Destillation* keine ammoniakalischen Dämpfe. — *Verbrennt* mit dichter Flamme. — Färbt sich mit *Vitriolöl* braunroth.

Löst sich wenig in *Wasser*, leicht mit gelber Farbe in *Ammoniak*, *Kali* und *Natron*. Fällt viele *Metallsalze* farbig. — Löst sich in *Weingeist* und *Aether*. QUEVENNE (*J. Pharm.* 22, 467).

Glucoside, deren Paarling nicht bekannt ist.

1. Apiin.

BRACONNOT. *N. Ann. Chim. Phys.* 9, 250.
v. PLANTA u. WALLACE. *Ann. Pharm.* 74, 262.

Von BRACONNOT in der Petersilie entdeckt. Findet sich wenig im Sellerie, nicht im Körbel.

Darstellung. Man kocht frisches, vor der Blüthe gesammeltes Petersilienkraut dreimal mit Wasser aus, seiht durch Leinen, wäscht die beim Erkalten entstehende dunkelgrüne Gallerte mit kaltem Wasser, und trocknet sie auf dem Wasserbade ein. Man behandelt den schmutzig-grünen Rückstand wiederholt mit kochendem Weingeist, so lange die Tinctur noch grün abläuft, vermischt die Lösung mit Wasser, destillirt so viel vom Weingeist ab, dass der Rückstand zum dichten grünen, mit weissem Pulver untermengten Brei erstarrt und trennt diesen durch Koliren und Pressen von der Flüssigkeit. Die auf dem Seihtuch bleibende grünweisse Substanz wird mit diesem wiederholt in warmen Weingeist getaucht, gepresst und durch Auskochen mit Aether von löslichen Theilen befreit. So hält das Apiin noch etwas Asche. — In den weingeistigen Mutterlaugen bleibt noch Apiin gelöst, durch Eindampfen und Reinigung des Abgeschiedenen mit Aether zu gewinnen. v. PLANTA u. WALLACE. — BRACONNOT kochte Petersilie mit Wasser, kolirte kochend heiss und wusch die beim Erkalten entstehende Gallerte mit kaltem Wasser. So erhält man kein reines Apiin. v. PLANTA u. WALLACE.

Eigenschaften. Zartes, weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, das bei 180° ohne Gewichtsverlust schmilzt und zum gelben brüchigen Glase erstarrt. Neutral.

Berechnung nach v. PLANTA u. WALLACE. Bei 100°.			v. PLANTA u. WALLACE.
24 C	144	54,96	54,71 bis 55,25
14 H	14	5,34	5,60 „ 5,59
13 O	104	39,70	39,69 „ 39,16
$C^{24}H^{14}O^{13}$	262	100,00	100,00 100,00

Nach Abzug von 0,15 und 0,36 Proc. Asche. Ist ohne Zweifel zu den Glucosiden (oder vielleicht zu den Mannitaniden) zu zählen, welcher Umstand die Formeln von PLANTA u. WALLACE unhaltbar erscheinen macht. KR.

Zersetzungen. 1. Bläht sich beim *Erhitzen* über seinen Schmelzpunct auf und verkohlt, bei theilweiser Verkohlung ist der Rest unverändert geblieben. BRACONNOT. Beginnt bei 200 bis 210° sich zu zersetzen. v. PLANTA u. WALLACE. Bei der trocknen Destillation wird saures Product erhalten. BRACONNOT. — 2. *Brennt* beim Erhitzen bei Luftzutritt mit Flamme. — 3. Die anfangs schwach gelbliche Lösung in kochendem *Wasser* färbt sich bei anhaltendem Kochen dunkler, endlich röthlichgelb und scheidet beim Erkalten fast farblose Flocken aus, ohne dass eine Gallerte entsteht. Beim Verdunsten zur Trockne bleibt ein Rückstand, dessen durch Wasseraufnahme vermehrtes Gewicht für je 100 Th. des angewandten Apiins 112,28 Th. beträgt. Dieser Rückstand ist spröde, zum braunen Pulver zerreiblich und hält 50,98 Proc. C, 6,03 H und 43,09 O. Er löst sich in kochendem Wasser, ohne beim Erkalten zur Gallerte zu erstarren, schmilzt nicht vor seiner Zersetzung durch Erhitzen, wird durch Bleizucker gefällt und erzeugt mit Eisenvitriol noch die blutrothe Färbung des Apiins. v. PLANTA u. WALLACE geben dem erzeugten Product die Formel $C^{24}H^{16}O^{15}$. — 4. Beim Einleiten von *Chlorgas* in die wässrige Apiingallerte entsteht ein gelbes, in kochendem Wasser unlösliches, chlorhaltendes Product, das sich in Weingeist und wässrigen Alkalien löst. BRACONNOT. Der beim Einleiten von Chlorgas in heisses wässriges Apiin entstehende schmutzig-gelbe Niederschlag erscheint nach dem Trocknen und Zerreiben dunkelbraun und verbrennt beim Erhitzen mit Geruch nach Salzsäure. Seine leicht erfolgende Lösung in warmen Wasser schäumt, reagirt neutral, scheidet beim Erkalten gelbe Flocken aus, zeigt mit Eisenvitriol die blutrothe Färbung des Apiins und wird durch Bleizucker gefällt. v. PLANTA u. WALLACE. — 5. Beim Behandeln von Apiin mit *Salpetersäure* wird viel Pikrinsäure und eine Spur Oxalsäure erhalten. BRACONNOT. v. PLANTA u. WALLACE erhielten beim Kochen von reinem Apiin mit Salpetersäure keine beider Säuren, aber unreines Apiin lieferte orangegelbe verpuffende Warzen und viel Oxalsäure. — 6. Beim Erhitzen von Apiin mit *Braun-*

stein und *verdünnter Schwefelsäure* gehen Kohlensäure, Ameisen- und Essigsäure über. v. PLANTA u. WALLACE.

7. Löst sich in *Vitriolöl* mit orangerother Farbe, schwärzt sich beim Erhitzen und entwickelt schweflige Säure. Aus der Lösung in kaltem Vitriolöl scheidet Wasser reichliche gelbe Flocken, die nach dem Trocknen gelblichbraun erscheinen, sich schwer in Wasser lösen und noch einigermassen gelatiniren. Diese halten 59,06 Proc. C, 5,08 H und 35,86 O, nach v. PL. u. W. der Formel $C^{24}H^{12}O^{11}$ entsprechend. — *Conc. Salzsäure* wirkt wie Vitriolöl, beim Erwärmen werden dunkelbraune Flocken ausgeschieden. Beim Ueberleiten von Salzsäuregas wird das bei 100° getrocknete Apiin dunkelgelb und nimmt um 5,12 Proc. an Gewicht zu. v. PLANTA u. WALLACE.

Heisses wässriges Apiin trübt sich nach einigem Kochen mit *verdünnten Säuren* zum gelblichen Brei, der auf dem Filter ausgewaschen eine lichtgelbe Masse zurücklässt, die sich aus ihren Lösungen nicht mehr als Gallerte, sondern als weisser Absatz scheidet und mit Eisenvitriol blutrothe Flocken erzeugt. In der ablaufenden Flüssigkeit wird nach dem Neutralisiren mit Kreide etwas Zucker gefunden. BRACONNOT. Die beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure sich ausscheidenden weissen Flocken trocknen nach dem Auswaschen zur hellbraunen Masse zusammen, die bei Anwendung beider Säuren, ebenso bei kurzem wie bei einen Tag fortgesetztem Kochen die gleiche Zusammensetzung haben und im Mittel 63,45 Proc. C, 4,52 H und 32,03 O halten. Diese lösen sich kaum in kochendem Wasser und scheiden sich beim Erkalten als weisse Flocken aus, sie lösen sich leicht in kochendem Weingeist und erzeugen mit Eisenvitriol rothbraunen Niederschlag. Die mit Salzsäure dargestellten lösen sich leichter in kochendem Wasser mit gelblicher Farbe, ohne beim Erkalten zu gelatiniren. — Die nach dem Abfiltriren der Flocken durch kohlensaurem Baryt von Schwefelsäure befreite Lösung lässt einen süsslichen Syrup, vielleicht Reste der Flocken und Zucker haltend.

Verbindungen. — Mit Wasser. Ueber Vitriolöl getrocknetes Apiin verliert beim Erhitzen im Wasserbade 4,21 Proc. Wasser, die es über Nacht aus der Luft wieder aufnimmt. v. PLANTA u. WALLACE. Es löst sich leicht in kochendem Wasser zur klaren Flüssigkeit (besonders nach dem Schmelzen, v. PLANTA u. WALLACE), die beim Erkalten oder auf Zusatz von kaltem Wasser sogleich zur Gallerte wird. BRACONNOT. Noch aus 1 Th. Apiin und 1500 Th. Wasser entsteht beim Erkalten eine lockere Gallerte. v. PLANTA u. WALLACE.

Löst sich besonders als Gallerte leicht in wässrigem *Ammoniak* und 2fach-kohlensauren *Alkalien* mit gelblicher Farbe, durch Säuren als Gallerte fällbar. Die Lösung in Ammoniak lässt beim Verdunsten unverändertes Apiin. BRACONNOT. Auch bei längerem Kochen mit Kalilauge tritt keine Zersetzung ein und die orangerothe Lösung gelatinirt noch beim Neutralisiren mit Salzsäure. BRACONNOT. v. PLANTA u. WALLACE. Es löst sich vollständig, BRACONNOT, theilweis, v. PLANTA u. WALLACE, in *Kalkwasser*.

Wird aus der heissen wässrigen oder weingeistigen Lösung nicht gefällt durch wässrigen *salzsauren Baryt*, *Bleizucker* oder *Silbersalpeter*. Weingeistiger Bleizucker scheidet aus weingeistigem Apiin dunkelgelben Niederschlag, der von 53,6 bis 61,1 Proc. wechselnde Mengen Bleioxyd hält. v. PLANTA u. WALLACE.

Die Lösung von Apiin in kochendem Wasser wird durch *Eisenvitriol* tiefblutroth gefärbt, auch noch bei sehr grosser Verdünnung.

Apiin löst sich in kochendem *Weingeist* und erstarrt beim Erkalten zur Gallerte. BRACONNOT. Es löst sich in 390 Th. kaltem Weingeist. v. PLANTA u. WALLACE. — Die mit *Gallustinctur* vermischte heisse wässrige Lösung erstarrt beim Erkalten zur weissen undurchsichtigen Gallerte, die beim Erhitzen auf's Neue flüssig wird. BRACONNOT.

2. Cnicin.

NATIVELLE. *J. Chim. med.* 21, 69.
FR. SCRIBE. *Compt. rend.* 15, 802; *J. pr. Chem.* 29, 191; *Ann. Pharm.* 44, 289.
DESSAIGNES u. CHAUTARD. *N. J. Pharm.* 21, 26; *N. Repert.* 1, 219.

Carduibenedictenbitter. Centaurin. — 1839 von NATIVELLE in den Blättern von *Cnicus benedictus* (VIII, 68) entdeckt. Findet sich auch in *Centaurea Calcitrappa* und in vielen andern *Cynarocephaleen*. SCRIBE. — Ueber einen amorphen Bitterstoff aus *Cnicus benedictus* vergl. MORIN (*J. Chim. méd.* 3, 108), über eine amorphe Säure aus *Centaurea Calcitrappa*, die *Calcitrappsäure* vergl. COLIGNON (*N. Br. Arch.* 80, 186).

Wird wie Salicin dargestellt. NATIVELLE. Also wohl durch Ausfällen des Absuds mit Bleizucker, Verdunsten des von Blei mit Hydrothion befreiten und mit Thierkohle entfärbten Filtrats. KR.

Wasserhelle, seidenglänzende Nadeln. Geruchlos, von stark bitterem Geschmack. Luftbeständig. Neutral. Schmelzbar, aber nicht ohne Zersetzung flüchtig. SCRIBE. — Molecularrotationsvermögen rechts (des bei Mittelwärme neben Aetzkalk getrockneten Cnicins), $[\alpha]r = 130,68^0$. Zusatz von 1 Proc. Salzsäure vermindert die Ablenkung um $^1/_5$, bei darauffolgendem Uebersättigen mit Natronlauge färbt sich die Lösung schwach, verliert ihren bitteren Geschmack und die Hälfte des noch vorhandenen Rotationsvermögens, das durch Zusatz von Salzsäure nur zum kleinen Theil wieder hergestellt wird. BOUCHARDAT (*Compt. rend.* 18, 299; *J. pr. Chem.* 32, 91).

	Berechnung nach SCRIBE.		SCRIBE. Mittel.	DESSAIGNES u. CHAUTARD.
42 C	252	63,00	62,9	62,9
28 H	28	7,00	7,0	6,8
15 O	120	30,00	30,1	30,3
$C^{42}H^{28}O^{15}$	400	100,00	100,0	100,0

Auch die Formeln $C^{28}H^{18}O^{10}$, $C^{40}H^{26}O^{14}$, $C^{52}H^{34}O^{18}$ u. A. erfordern mit den Analysen übereinstimmende Zahlen (*Handwörterb.* 2. Aufl. 2, 2, 799).

Zersetzungen. Zersetzt sich bei starker *Hitze*, wird gelb, harzartig, entzündet sich mit weisser Flamme und lässt aufgeblähte Kohle, die ohne Rückstand verbrennt. — Löst sich in kaltem *Vitriolöl* mit lebhaft rother Farbe, die Lösung schwärzt sich beim Erhitzen. Die kalte Lösung wird auf Wasserzusatz violett, dann auf Ammoniakzusatz gelb. — Kalte conc. *Salzsäure* löst Cnicin mit grüner Farbe, die Lösung bräunt sich beim Erhitzen und trübt sich durch Ausscheidung von Oeltropfen, die beim Erkalten ein gelbes Harz darstellen. SCRIBE.

Löst sich kaum in kaltem *Wasser*, viel besser in kochendem. Bei längerem Kochen bräunt sich die Lösung und setzt dann beim Erkalten dickes terpenthinartiges Oel ab. SCRIBE.

Löst sich nach allen Verhältnissen in *Holzgeist* und *Weingeist*, kaum in *Aether*, nicht in *Terpenthinöl* und *fetten Oelen*. SCRIBE.

3. Lycopodienbitter.

KAMP u. BOEDEKER (1856). *Ann. Pharm.* 100, 300; Ausz. *J. pr. Chem.* 70, 371.

Im *Lycopodium Chamaecyparissus*. — Man bereitet aus dem Kraut zuerst ein weingeistiges, dann aus dem Rückstande ein wässriges Extract, fällt die wässrige Lösung beider nach einander mit Bleizucker und Bleiessig und verdunstet das durch Hydrothion vom überschüssigen Blei befreite Filtrat. Der Rückstand mit Weingeist ausgezogen gibt an diesen Traubenzucker ab, während das Bitter ungelöst bleibt, das man in Wasser gelöst durch Bleiessig ausfällt. Der Niederschlag wird unter Wasser mit Hydrothion zerlegt, die vom Schwefelblei getrennte Lösung mit Hefe in Gährung versetzt, nach beendigter Gährung zur Trockne verdunstet und mit absolutem Weingeist ausgezogen. Der Weingeist nimmt jetzt das Bitter auf und lässt beim Verdunsten mit farblosen Nadeln untermischten Syrup. — Hierbei ist nicht wohl einzusehen, weshalb das Bitter später durch Bleiessig fällbar und in absolutem Weingeist löslich ist, anfangs aber entgegenstehende Eigenschaften besitzt. KR.

Schmeckt sehr bitter, eckelerregend. Neutral. Stickstofffrei. — Wird durch *Vitriolöl* hochroth, dann braun gefärbt. Wird in sehr verdünnter wässriger Lösung durch *Jodtinctur* schön ponceauroth gefärbt, bei concentrirterer Lösung rothbraun gefällt. — Reducirt nicht sogleich, aber nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure aus *alkalischer Kupferoxydlösung* Kupferoxydul. — Fällt aus *Silbersalpeter* weissen, beim Kochen schwarzen Niederschlag.

Löst sich in *Wasser*, *Weingeist* und *Aether*.

Anhang zu Lycopodienbitter.

Lycostearon.

KAMP u. BOEDEKER. *Ann. Pharm.* 100, 302.

Im *Lycopodium Chamaecyparissus*. Scheidet sich aus der weingeistigen Tinctur des Krautes beim Verdunsten und wird durch Waschen mit kaltem Weingeist und Wasser und wiederholtes Auflösen in kochendem Weingeist mit Hülfe von Thierkohle beim Erkalten als Gallerte erhalten, die zur stärkeartigen Masse austrocknet.

Amorphe, geruch- und geschmacklose Masse, die bei 75° zum Theil, bei 100° völlig schmilzt. Neutral.

Ungefähre Berechnung.			KAMP.
30 C	180	74,38	74,15
30 H	30	12,40	12,63
4 O	32	13,22	13,22
$C^{30}H^{30}O^4$	242	100,00	100,00

Verbrennt beim Erhitzen mit Geruch nach Fett. — Färbt sich mit kaltem *Vitriolöl* braun, mit heissem schwarz, mit kochender *Salpetersäure* roth. Löst sich nicht in kaltem, wenig in kochendem *Wasser*, leicht in *reinen* und *kohlensauren Alkalien*, durch Säuren fällbar. — Löst sich wenig in kaltem *Weingeist* und *Aether*, reichlich beim Kochen.

Lycoresin.

KAMP u. BOEDEKER (1856). *Ann. Pharm.* 100, 303.

Im *Lycopodium Chamaecyparissus*. — Man verdunstet die nach Abscheidung des Lycostearons (VII, 1037) bleibenden Mutterlaugen, behandelt den Rückstand mit Wasser und kocht das Ungelöste mit wenig Natronlauge. Beim Erkalten scheidet sich Lycoresin aus, das aus kochendem Weingeist umkrystallisirt wird.

Eigenschaften. Mikroskopische, 4seitige Säulen mit schiefer Endfläche. Neutral.

			KAMP. Mittel.
36 C	216	77,14	77,04
32 H	32	11,43	11,22
4 O	32	11,43	11,74
$C^{36}H^{32}O^4$	280	100,00	100,00

Schmilzt beim *Erhitzen* auf etwa 170° unter *Zersetzung* und *verbrennt* wie Harz. — Färbt *Vitriolöl* orange, dann braun. — Wird durch wässrige *Alkalien* in der Kälte wenig gelöst, durch Erhitzen damit zersetzt.

Löst sich nicht in *Wasser*. — Erzeugt mit den meisten *Metallsalzen* keinen, mit weingeistigem *Aetzsublimat* weissen Niederschlag. — Löst sich reichlich in *Weingeist* und *Aether*.

4. Pariglin.

PALLOTTA. *Brugn. Giorn.* 17, 386; *Schw.* 44, 147; *N. Tr.* 10, 2, 120; *Mag. Pharm.* 9, 140.
THUBEUF. *J. Pharm.* 18, 734; *Schw.* 67, 282. — *J. Pharm.* 20, 162 u. 679.
BATKA. *Ann. Pharm.* 11, 313. — *J. Pharm.* 20, 43.
POGGIALE. *J. Pharm.* 20, 553; *J. Chim. méd.* 10, 577; *Ann. Pharm.* 13, 84.
CHR. PETERSEN. *Ann. Pharm.* 15, 74; 17, 166.

Von PALLOTTA 1824 entdeckt, von FOLCHI als *Smilacin*, von THUBEUF 1831 als *Salseparin*, von BATKA als *Parillinsäure* bezeichnet; POGGIALE zeigte, dass nach ihren Darstellungsweisen dieselbe Substanz erhalten wird. BUCHNER (*Repert.* 53, 1) hielt Pariglin für einerlei mit Chinovin, was PETERSEN's Analyse widerlegte.

Vorkommen. In der Sassaparillwurzel (VIII, 85), reichlicher in der Rinde, als im inneren Theil.

Durch Auskochen der gepulverten und mit Aether erschöpften Chinawurzel (von *Smilax China*, VIII, 86) mit Weingeist von 75 Proc., Verdunsten der Tinctur und Uebergiessen des Rückstandes mit Wasser, erhielt REINSCH sein *Schmilachin*, das sich anfangs in Flocken ausschied, dann in Krystallblättchen verwandelte. Dieses ist geschmacklos, neutral und liefert mit Wasser wie Seifenwasser schäumende Lösung. Dieses hielt REINSCH anfangs für einerlei, später für verschieden vom Salseparin. Vergl. *Repert.* 82, 145; Ausz. *Jahrb. pr. Pharm.* 8, 41; ferner *Jahrb. pr. Pharm.* 8, 291; 9, 109.

Als *Smilaspersäure* bezeichnet GARDEN (*Lond. med. Gaz.* 20, 809; Ausz. *Repert.* 66, 268) Krystalle, welche aus dem Extract der italienischen Sassaparilla von *Smilax aspera* [richtiger der orientalischen Sassaparille von *Hemidesmus indicus*, BUCHNER jun., *Repert.* 71, 331] erhalten wurden. Diese zeigen wenig Geruch, schmecken stechend, Eckel und selbst Schwindel erregend und reagiren schwach sauer. Sie schmelzen bei 41° und erstarren beim Erkalten durch Berührung mit einem Glasstabe. Sie verwandeln sich bei 66° in Dampf und verflüchtigen sich völlig unter 100°. Die Lösung in Vitriolöl wird beim Erwärmen blutroth, auf Wasserzusatz blassroth. — Sie lösen sich wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser, reichlich in Weingeist, Aether, fetten und flüchtigen Oelen und scheinen mit den Alkalien krystallisirbare Verbindungen einzugehen. — Auch LANDERER (*Repert.* 71, 329) beschreibt von den vorigen verschiedene Krystalle, die sich aus dem wässrigen Extract der Wurzel von *Smilax aspera* bei 2—3° abgesetzt hatten. Sie waren kalkhaltig, schwach sauer, schwer löslich in Wasser, löslich in Weingeist und Aether und wurden durch kaltes Vitriolöl blutroth, beim Erwärmen gelb gefärbt, endlich verkohlt.

Darstellung. 1. Man erschöpft die Wurzel mit heissem Weingeist, destillirt von der Tinctur 7/8 des Weingeists ab, behandelt den Rückstand mit Thierkohle, filtrirt nach 24 bis 48 Stunden, wo sich das Pariglin als körniges Pulver abscheidet, das man durch Umkrystallisiren aus Weingeist reinigt. THUBEUF. POGGIALE. 10 Pfund Wurzeln liefern gegen 3 Unzen Pariglin. THUBEUF. — Man versetzt den mit kochendem Wasser bereiteten Auszug der Wurzel mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction, sammelt den Niederschlag auf Leinen, zerlegt ihn mit Kohlensäure, kocht ihn nach dem Trocknen und Pulvern wiederholt mit Weingeist von 40° B. und verdunstet die Tincturen, bis beim Hinstellen das Pariglin krystallisirt. PALLOTTA. — 3. BATKA behandelt das mit absolutem Weingeist dargestellte Extract der Wurzel mit kochendem Wasser, welches das Pariglin aufnimmt, verdunstet zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Salzsäure auf, wäscht und trocknet die rückbleibenden Flocken. — Einfacher kann man den conc. Absud der Wurzel mit Salzsäure fällen, den gewaschenen Niederschlag in Schwefelsäure lösen, mit Ammoniak ausfällen und nöthigenfalls durch nochmaliges Lösen in Weingeist und Behandeln mit Thierkohle reinigen.

Poggiale. — 4. Man erschöpft die zerkleinerte Wurzel mit kochendem Weingeist, fällt die Tinctur mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit Aether, entfärbt ihn in Weingeist gelöst mit Thierkohle und verdunstet. Lamatsch. (*N. Repert.* 6, 229.) Auch kann man das weingeistige Extract in Wasser lösen, zu der Lösung absoluten Weingeist hinzufügen, wo das Pariglin mit anderen Stoffen niederfällt und sich durch kochenden Weingeist ausziehen lässt. Oder man zieht das wässrige Extract mit Weingeist von 75 Proc. aus, verdunstet die Tinctur und behandelt den Rückstand mit Wasser, wo es ungelöst bleibt. Batka.

Eigenschaften. Das (nach Poggiale wasserhaltige, vergl. unten) Pariglin krystallisirt in weissen, aus strahlig vereinigten Blättchen bestehenden Warzen. Thubeuf. Wird gewöhnlich als leichtes luftbeständiges Pulver, Pallotta, aus Weingeist in feinen Nadeln erhalten. Poggiale. Schmilzt unter 125°. Pallotta. Schwerer als Wasser. Poggiale. Riecht eigenthümlich, Pallotta; geruchlos. Thubeuf. Poggiale. Schmeckt bitter und scharf, wenig zusammenziehend und eckelerregend, Pallotta; im trocknen Zustande fast geschmacklos, schmeckt in Lösung scharf und bitter, Thubeuf, strenge und eckelerregend, Poggiale. Röthet in wässriger oder weingeistiger Lösung sehr schwach Curcuma, Pallotta, Poggiale, grünt Veilchensaft, aber ist ohne Wirkung auf Lackmus. Poggiale. Petersen fand Pariglin auch in Lösung geschmacklos und neutral gegen Curcuma. Batka's Pariglin reagirt sauer, nach Poggiale wegen anhängender Salzsäure. Béral (*J. Chim. méd.* 15, 134) hält Pariglin für flüchtig.

Berechnungen.

	a.			b.			c.	
42 C	252	63,31	32 C	192	60,38	30 C	180	62,94
34 H	34	8,54	30 H	30	9,43	26 H	26	9,09
14 O	112	28,15	12 O	96	30,19	10 O	80	27,97
$C^{42}H^{34}O^{14}$	398	100,00	$C^{32}H^{30}O^{12}$	318	100,00	$C^{30}H^{26}O^{10}$	286	100,00

	O. Henry.	Petersen.	Poggiale.
	Bei 100°.	Bei 100°. Mittel.	Bei 120°.
C	62,84	62,79	60,93 bis 62,09
H	9,76	9,37	8,28 „ 8,96
O	27,40	27,84	
	100,00	100,00	

Stickstofffrei. Thubeuf. O. Henry fand in reinerem Pariglin 8,7 Proc. H. s. nach Delffs (*N. Jahr. Pharm.* 11, 360), Poggiale gibt die Formel $C^8H^{7,5}O^3$, Petersen (*Ann. Pharm.* 17, 166) die Formel $C^{15}H^{13}O^5$, die mit 4 und mit 2 vervielfacht die Formeln b und c liefern. — Nach Walz (*N. Jahrb. Pharm.* 12, 155), Delffs u. O. Gmelin (*Ann. Pharm.* 110, 174) ist Pariglin zu den Glucosiden (VII, 778, Smilacin) zu rechnen, wogegen Poggiale's Angaben sprechen.

Zersetzungen. 1. Schmilzt beim *Erhitzen* im Glasrohr, verbreitet stechenden Geruch, wie nach verbranntem Brod, dann Harzgeruch. Thubeuf. — 2. Entflammt sich auf glühenden Kohlen und *verbrennt* ohne Rückstand. — 3. Schmilzt beim Erhitzen mit *Schwefel* und zerlegt sich unter Entwicklung von schwefliger Säure und Hydrothion und Bildung von Schwefelsäure. Poggiale. — 3. *Chlorgas* färbt es bei gewöhnlicher Temperatur gelb und verwandelt es beim Schmelzpuncte des Pariglins in eine gelbe weiche Materie, welche beim Erkalten undeutlich krystallisch wird. Poggiale. — 4. Mit *Jod* in Wasser gelöst, bildet es eine safrangelbe Flüssigkeit. Thubeuf. — 5. Löst sich in kalter conc. *Salpetersäure*, die Lösung entwickelt beim Erhitzen viel Salpetergas und lässt beim Verdunsten spröden Rückstand, der sich völlig in kochendem Wasser löst, beim Erkalten in weissen Flocken niederfällt und aus Weingeist nicht krystallisirt. Thubeuf. Beim Auflösen von Pariglin in kalter conc. Salpetersäure wird ein Theil gelb gefärbt und zersetzt, der aus der Lösung durch Wasser gefällte Niederschlag besteht fast ganz aus unzersetztem Pariglin. Poggiale. Dabei (oder beim Verdunsten mit Salpetersäure, Batka) bildet sich

weder Kleesäure, POGGIALE, noch Schleimsäure, noch wird das Pariglin überhaupt zersetzt. BATKA.

6. Tropft man *Vitriolöl* auf Pariglin, so wird es dunkelroth, dann violett, zuletzt blassgelb, löst sich und wird durch Wasser unverändert gefällt. POGGIALE. Die rothe Lösung in Vitriolöl wird durch einen Tropfen Wasser purpurroth, BATKA, durch gelindes Erwärmen violettroth. THUBEUF. — 7. Pariglin löst sich in *Salzsäure*, die Lösung wird bei gelindem Erwärmen weinhefenfarben und gesteht zur Gallerte. THUBEUF. WALZ. Es wird nach BATKA aus seiner wässrigen Lösung durch Salzsäure gefällt. Nach POGGIALE liefert die Lösung von Pariglin in Salzsäure beim Verdunsten ausgezeichnete Krystalle, auch löst es sich besser in säurehaltigem, als in reinem Wasser und wird durch Alkalien aus den Lösungen gefällt. Die verdünnte salzsaure Lösung lässt beim Verdunsten kleine Schuppen, die schwefelsaure Säulen von übrigens unverändertem Pariglin. POGGIALE. Nach PALLOTTA bildet Pariglin Salze mit den Säuren.

Verbindungen. — *Mit Wasser*. Krystallisirtes Pariglin verliert beim Trocknen 8,56 Proc. Wasser. POGGIALE.

Löst sich kaum in kaltem, reichlicher in heissem *Wasser*, beim Erkalten niederfallend. THUBEUF. Die Lösung schäumt beim Schütteln. BATKA.

Löst sich in wässrigem *Ammoniak*, *Kali* und *Natron*. POGGIALE. Bildet mit Ammoniak eine Emulsion, die durch Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks klar und schäumend wird und ganz abgedampft eine schäumige Masse lässt. Letztere gibt mit Wasser eine opalisirende Lösung, die durch einen Tropfen absoluten Weingeist trübe wird, und sauer reagirt. BATKA. — Wird aus der wässrigen Lösung durch *Chlorcalcium*, aus der weingeistigen durch weingeistigen *Bleizucker* gefällt. BATKA. Verbindet sich nicht mit *Magnesia*.

Löst sich wenig in kaltem, sehr leicht in kochendem *Weingeist* zur schäumenden Flüssigkeit. PALLOTTA. POGGIALE. Löst sich leichter in wasserhaltigem Weingeist, als in absolutem. THUBEUF. BATKA. — Es löst sich nach POGGIALE in kochendem *Aether*, nach THUBEUF u. LAMATSCH nicht in kaltem oder kochendem Aether, aber nach THUBEUF leicht in heissem *Aetherweingeist*. — Löst sich in *flüchtigen*, weniger in *fetten Oelen*. POGGIALE.

5. Xylosteïn.

HUEBSCHMANN. *Verhandl. des Schweizer Apothekervereins* 1845; Ausz. *Pharm. Viertelj.* 5, 197.

J. B. ENZ. *Pharm. Viertelj.* 5, 196; Ausz. *Chem. Centr.* 1856, 393.

Der Bitterstoff der Beeren von *Lonicera Xylosteum*.

Darstellung. 1. Man erschöpft die Früchte mit Weingeist, digerirt die Tinctur mit Kalkmilch, destillirt aus dem Filtrate den Weingeist ab, behandelt den Rückstand mit Aether, der das Xylosteïn aufnimmt, und verdunstet zur Trockne. Der Rückstand wird in kochendem Wasser gelöst mit Thierkohle behandelt, wo aus dem Filtrat das Xylosteïn krystallisirt. — 2. Man kocht zerquetschte Beeren mit hinreichendem Wasser aus, fällt den Absud mit Bleizucker, entfernt aus dem Filtrat das Blei mit Hydrothion, filtrirt und verdunstet zum Syrup. Dieser wiederholt mit Aether geschüttelt, tritt an denselben das Xylosteïn ab, das bei freiwilligem Verdunsten krystallisirt und mit kaltem Wasser abgespült wird. ENZ.

Eigenschaften. Farblose, sehr lange Nadeln oder Säulen. Geruchlos. Wenig bitter. Schmilzt bei 100° zu farblosen Tropfen, die beim Erkalten krystallisch erstarren. Neutral. Stickstofffrei. HUBSCHMANN. ENZ.

Zersetzungen. Gibt beim Erhitzen schwere weisse Nebel, krystallisches Sublimat und lässt Kohle. HUEBSCHMANN. — Wird durch *Vitriolöl* braun gefärbt. ENZ. — Wird nicht durch kalte, aber durch verdünnte *Säuren* in Zucker und andere Producte zerlegt. ENZ.

Verbindungen. Löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem *Wasser*,

beim Erkalten krystallisirend. — Die (wässrige?) Lösung wird durch *Bleiessig* weiss getrübt. Enz. Löst sich sehr leicht in *Weingeist* und in *Aether*. Huebschmann.

Verbindungen, 26 At. Kohlenstoff haltend.

Stammkern $C^{26}H^{14}$; *Sauerstoffstickstoffkern* $C^{26}N^2H^{10}O^2$.

Harmin.

$$C^{26}N^2H^{12}O^2 = C^{26}N^2H^{10}O^2,H^2.$$

Fritzsche. (*Harmin, Harmalin und Abkömmlinge.*) *1. Petersb. Acad. Bull.* 6, 49; *J. pr. Chem.* 41, 31 und 42, 275; *Pharm. Centr.* 1847, 449; *Ann. Pharm.* 64, 360; *N. J. Pharm.* 13, 373; *Lieb. Kopp* 1847 und 1848, 636. — 2. *Petersb. Acad. Bull.* 6, 242; *Pharm. Centr.* 1847, 769; *Lieb. Kopp* 1847 und 1848, 639. — *3. Petersb. Acad Bull.* 6, 289; *J. pr. Chem.* 43, 144; *Pharm. Centr.* 1848, 49; *Ann. Pharm.* 68, 351; *N. J. Pharm.* 14, 73; *Lieb. Kopp* 1847 und 1848, 641. — *4. Petersb. Acad. Bull.* 7, 129; *J. pr. Chem.* 44, 370; *Ann. Pharm.* 68, 355; *Pharm. Centr.* 1848, 561. — 5. *Petersb. Acad. Bull.* 8, 81; *J. pr. Chem.* 48, 175; *Ann. Pharm.* 72, 306; *Pharm. Centr.* 1849, 833; *Lieb. Kopp* 1849, 386. — *6. Petersb. Acad. Bull.* 12, 17; *J. pr. Chem.* 60, 359; *Ann. Pharm.* 88, 327; *Pharm. Centr.* 1853, 937; *Lieb. Kopp* 1853, 478. — *7. Petersb. Acad. Bull.* 12, 33; *J. pr Chem.* 60, 414; *Ann. Pharm.* 88, 328; *Pharm. Centr.* 1854, 2; *Chem. Gas.* 1854, 161; *Lieb. Kopp* 1853, 478. — *8. Petersb. Acad. Bull.* 12, 225; *Ann. Pharm.* 92, 330; *Pharm. Centr.* 1854, 340; *Chem. Gas.* 1854, 472; *Lieb. Kopp* 1854, 526.

Die unter *1*, *2*, *6*, *7* und *8* angegebenen Quellen enthalten das auf Harmin Bezügliche.

Leukoharmin.

Vorkommen. In den Samen von *Peganum Harmala*, zu etwa $1^1/_3$ Proc.

Bildung. Beim Einwirken von mässig erwärmter Salpetersäure auf Harmalin oder beim Erhitzen von 2fach-chromsaurem Harmalin.

Darstellung. A. *Aus dem Samen von Peganum Harmala.* Man erschöpft die gepulverten Samen im Verdrängungsapparate mit kaltem essigsäure- oder schwefelsäurehaltigem Wasser, neutralisirt die etwa überschüssige Säure des Auszuges und setzt demselben viel concentrirte Kochsalzlösung zu, wodurch Harmin und Harmalin als salzsaure Salze niederfallen. Diese wäscht man mit Kochsalzlösung, löst sie in kaltem Wasser, wobei Farbstoff zurückbleibt, entfärbt mit Thierkohle und tropft in das auf 50 bis 60° erwärmte Filtrat unter starkem Umrühren Ammoniak, bis sich ein Niederschlag zu bilden beginnt, der sich bei fortgesetztem Rühren ohne weiteren Ammoniakzusatz rasch vermehrt und gemeiniglich alles Harmin, aber kein Harmalin enthält. Hierüber entscheidet die mikroskopische Betrachtung, bei der Harmin in Nadeln, Harmalin in Blättchen erscheint. Oder man fällt die heisse Lösung in angesäuertem Weingeist mit überschüssigem Am-

moniak, wo sich das Harmin rasch in Nadeln, das Harmalin erst später allmählich ausscheidet. Man sammelt den durch Ammoniak erzeugten Niederschlag, fällt, falls das Filtrat noch Harmin enthält, auch dieses durch vorsichtigen Ammoniakzusatz, oder sondert, falls der Niederschlag Harmalin enthält, dieses durch Auflösen des ganzen Niederschlages in Säure und partielles Fällen der Lösung in der angegebenen Weise. Sämmtliches erhaltene Harmin reinigt man durch Umkrystallisiren und Entfärben mit Thierkohle.

B. *Aus Harmalin.* 1. Man erhitzt salpetersaures Harmalin mit einem Gemisch von Salzsäure und Weingeist nach gleichen Theilen, bis durch Aetherbildung Sieden eintritt, entfernt vom Feuer, erkältet zur Abscheidung des gebildeten salzsauren Harmins, sammelt, wäscht mit verdünnter Salzsäure und fällt die Lösung in kaltem Wasser mit Kalilauge oder Ammoniak. Reinigung durch Auflösen in schwefelsäurehaltigem Wasser und Entfärben mit Thierkohle, oder noch durch Fällen der sauren Lösung mit Salzsäure, Kochsalz, Salpetersäure oder salpetersaurem Natron, wo Harminsalz niederfällt. Aus dem heissen wässrigen Harminsalz wird durch verdünntes wässriges Ammoniak Harmin in sehr feinen Krystallen geschieden, grössere erhält man durch Auflösen in möglichst wenig Essigsäure, langsames Erhitzen der Lösung und Sammeln der Krystalle vor dem Erkalten der Flüssigkeit. — 2. Man erhitzt 2fach-chromsaures Harmalin im geräumigen Kolben bei Luftabschluss auf über 120°, wobei unter Freiwerden von Wärme rasch Zersetzung eintritt, ein Theil des gebildeten Harmins verdampft und sich an den Wänden des Kolbens wieder absetzt. Man löst das Product in kochendem Weingeist oder in warmen salzsäurehaltigem Wasser, wobei ein dunkles Nebenproduct zurückbleibt und verfährt mit der Lösung nach 2. So wird nur etwa 1/4 vom angewandten 2fach-chromsauren Harmalin als Harmin erhalten.

Eigenschaften. Farblose, sehr spröde, stark glänzende und lichtbrechende Krystalle. FRITZSCHE. Rhombische Säulen mit Winkeln von 124° 18′ und 55° 42′. NORDENSKJOELD (*Petersb. Acad. Bull.* 6, 242). Zwei- und eingliedrig. Rombische Säulen u (Fig. 96), auf deren scharfe Seitenkanten (in der Figur sind sie stumpf) die basische Endfläche l und die vordere schiefe Endfläche i (Fig. 95) aufgesetzt ist; l: hinterm u abgestumpft durch die Octaederflächen h. u : u vorn = 53° 48′; u : l = 97° 32′; l : i = 165° 32′ (165° 34′ berechnet); i : u = 103° 35′ berechnet; h : h = 118° 0′ berechnet; h : l = 145° 5′; h : p = 117° 23′. Der Habitus der Krystalle säulenförmig, an den Enden herrscht bald i, bald l vor. Die Säulen bis 10 Millim. lang, nur 1/2 Millim. dick, häufig hohl, demantartiger Glasglanz. SCHABUS.

Geschmacklos, in Lösung bitter. Luftbeständig im festen und gelösten Zustande.

			FRITZSCHE. a.	b.	c.
26 C	156	73,58	73,51	73,70	74,13
2 N	28	13,21			13,02
12 H	12	5,67	5,62	5,64	5,53
2 O	16	7,54			7,32
$C^{26}N^2H^{12}O^2$	212	100,00			100,00

a und b neuere, c Mittel der älteren Analysen. FRITZSCHE gab früher für Harmin, Harmalin und ihre Abkömmlinge Formeln, die ein At. Kohle mehr ent-

halten. GERHARDT (*Compt. chim.* 1849, 346) vermuthete Formeln mit 28 At. Kohle.

Wird beim Erhitzen seines 2fach-chromsauren Salzes in eine neue Basis verwandelt.

Löst sich fast gar nicht in *Wasser.*

Bildet mit den Säuren farblose oder schwachgelbliche, krystallisirbare *Salze*, deren conc. Lösungen gelblich gefärbt sind, während die verdünnten (besonders die weingeistigen) Lösungen im auffallenden Lichte bläulich erscheinen. Die Salze lösen sich meistens reichlicher in reinem als in säurehaltigem Wasser und werden durch Zusatz von Salzsäure, Salpetersäure, Kochsalz oder salpetersaurem Natron aus ihren wässrigen Lösungen gefällt. — Aus den Salzen fällen Ammoniak und Kalilauge Harmin, von dem aber ein kleiner Theil gelöst bleibt. Aus wässrigen Ammoniaksalzen treibt Harmin beim Kochen Ammoniak aus, doch weniger leicht als Harmalin. — Auch zweifach-kohlensaures Kali und Zweifach-Hydrothion-Ammoniak fällen aus Harminsalzen reines Harmin, kein Harminsalz.

Schwefelsaures Harmin. — a. *Einfach-saures.* — Man digerirt verdünnte Schwefelsäure mit überschüssigem Harmin, lässt das Filtrat langsam verdunsten und krystallisirt die angeschossenen Krystalle aus kochendem Weingeist um. — Verliert bei 110° 6,57 Proc. Wasser (2 At. = 6,45 Proc.) und hält dann 15,14 Proc. Schwefelsäure, der Formel $C^{26}N^2H^{12}O^2,HO,SO^3$ entsprechend. (Rechnung = 15,33 Proc. SO^3). — Löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, ohne beim Erkalten zu krystallisiren.

b. *Zweifach-saures.* — Scheidet sich aus der Lösung von Harmin in kochender überschüssiger Schwefelsäure, die mit Weingeist vermischt ist, beim Erkalten in wasserfreien Krystallen, dem einfach-saurem Salze sehr ähnlich. Hält 25,59 Proc. Schwefelsäure ($C^{26}N^2H^{12}O^2,2HO,2SO^3$ = 25,81 Proc. SO^3).

Hydriod- und *Hydrobrom-Harmin* werden aus essigsaurem Harmin durch doppelte Affinität erhalten. Dem salzsauren Harmin ähnlich.

Salzsaures Harmin. — Die Lösung von Harmin in salzsäurehaltigem Wasser scheidet beim Vermischen mit viel conc. Salzsäure Krystalle aus, die man mit verdünnter Salzsäure wäscht. — Feine gelbliche Nadeln, die bei 100° 12,38 Proc. Wasser (4 At. = 12,37 Proc.) verlieren und dann 14,28 Proc. Salzsäure halten, der Formel $C^{26}N^2H^{12}O^2,HCl$ (Rechn. = 14,65 Proc. HCl) entsprechend. Wird aus starkem Weingeist in farblosen, wasserfreien Krystallen erhalten.

Salpetersaures Harmin. — Wird durch verdünnte Salpetersäure oder durch wässriges salpetersaures Ammoniak aus essigsaurem Harmin gefällt. — Farblose Nadeln, in salpetersäurehaltigem Wasser noch schwerer löslich als in reinem.

Chromsaures Harmin. — a. *Einfach.* — Aus wässrigem salzsauren Harmin scheidet kaltes wässriges einfach-chromsaures Kali hellgelbes Pulver, unter dem Mikroskop als kleine Kugeln erscheinend, das sich bald in Harmin und zweifach-chromsaures Harmin zerlegt. — Aus kochendem salzsauren Harmin scheidet einfach-chromsaures Kali freies Harmin.

b. *Zweifach.* — Beim Vermischen von sauren Harminlösungen

mit wässriger Chromsäure oder chromsauren Alkalien werden Oeltropfen ausgeschieden, die bald krystallisch erstarren. Tropft man in überschüssiger Essigsäure gelöstes Harmin in mit Essigsäure versetzte, kochende wässrige Chromsäure, so werden schöne Krystalle erhalten. — Feine gelbe Nadeln, wenig löslich in kaltem, etwas mehr in kochendem Wasser. Löst sich ohne Zersetzung in kochendem Weingeist. Zersetzung beim Erhitzen VII, 1043.

			FRITZSCHE. Mittel.
26 C	156	48,00	48,82
2 N	28	8,62	
13 H	13	4,00	3,85
3 O	24	7,38	
2 CrO^3	104	32,00	30,97
$C^{26}N^2H^{12}O^2,HO,2CrO^3$	325	100,00	

Chlorquecksilber-salzsaures Harmin. — Einfach-Chlorquecksilber fällt aus kaltem wässrigen salzsauren Harmin käsigen Niederschlag, aus der heissen Lösung Krystalle.

Chlorplatin-salzsaures Harmin. — Aus verdünntem salzsauren Harmin fällt Zweifach-Chlorplatin Flocken, die beim Erwärmen auf 50° krystallisch werden.

			FRITZSCHE. Mittel.
26 C	156	37,33	37,90
2 N	28	6,70	
13 H	13	3,12	3,17
2 O	16	3,82	
3 Cl	106,2	25,41	
Pt	98,7	23,62	23,25
$C^{26}N^2H^{12}O^2,HCl,PtCl^2$	417,9	100,00	

Harmin bildet kein blausaures Salz.

Schwefelcyan-Harmin. — Blendend weisse, feine verfilzte Krystallnadeln, die verdünntes wässriges Schwefelcyankalium aus salzsaurem Harmin fällt. -- Löst sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser, beim Erkalten sich abscheidend.

Eisenblausaures Harmin. — Wird durch Blutlaugensalz aus Harminsalzen als hellgelber krystallischer Niederschlag gefällt. Aus kochenden Lösungen scheiden sich pomeranzengelbe, wasserfreie Krystalle, die an feuchter Luft unter Aenderung der Form Wasser aufnehmen, das sie beim Kochen wieder verlieren.

Anderthalb-Cyaneisenblausaures Harmin. — Schmutzig-gelbe Flocken, die rothes Blutlaugensalz aus kalten Harminsalzen fällt. Wird durch Kochen mit der Mutterlauge zu ziegelrothem Krystallmehl.

Essigsaures Harmin. — Die reichlich erfolgende Lösung von Harmin in kalter Essigsäure scheidet beim Erhitzen Harmin ab und lässt dieses beim Verdunsten im Wasserbade fast essigsäurefrei zurück. Verdunstet man bei Mittelwärme, so wird anfangs freies Harmin erhalten, während erst aus der syrupdicken Flüssigkeit essigsaures Salz anschiesst.

Oxalsaures Harmin. — a. *Halbsaures.* (Neutrales.) — Man trägt frisch gefälltes Harmin in die kochende Lösung von Harmin in Oxalsäure, bis sich ein krystallischer Niederschlag ausscheidet. Schwerlöslich in Wasser.

b. *Einfach-saures.* — Aus der Lösung von Harmin in überschüssiger Oxalsäure werden feine Nadelbüschel erhalten mit 5,67 Proc. Wasser (2 At. = 5,62 Proc.). Schwerlöslich in kaltem Wasser.

Getrocknet.			Fritzsche. Mittel.
30 C	180	59,60	60,08
2 N	28	9,27	
14 H	14	4,64	4,58
10 O	80	26,49	
$C^{26}N^2H^{12}O^2,C^4H^2O^8$	302	100,00	

Harmin löst sich schwer in kaltem, leichter in kochendem *Weingeist.* Es löst sich etwas in *Aether,* wenig in kochendem *Steinöl* und reichlicher in kochendem *Terpenthinöl, Citronenöl* und *Olivenöl.*

Sauerstoffchlorstickstoffkern $C^{26}N^2Cl^2H^8O^2$.

Bichlorharmin.

$C^{26}N^2Cl^2H^{10}O^2 = C^{26}N^2Cl^2H^8O^2,H^2$.

J. Fritzsche. *Petersb. Bull.* 5, 12; *Chem. Centr.* 1862, 209.

Bildung und Darstellung. Man erhitzt eine sehr verdünnte, 1 1/2 bis 2 Proc. enthaltende Lösung von salzsaurem Harmin zum Kochen, setzt zuerst 10—15 Proc. starker Salzsäure, dann unter fortwährendem Kochen chlorsaures Kali in kleinen Antheilen hinzu, bis die anfangs auftretende bräunlichrothe Farbe der Flüssigkeit in rein gelb übergegangen ist. Man kocht noch einige Zeit, wodurch ein gefärbtes Product zerstört wird, lässt erkalten, wäscht die ausgeschiedenen Krystalle von salzsaurem Bichlorharmin mit verdünnter Salzsäure oder mit Kochsalzlösung und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus Weingeist, oder noch durch Auflösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure oder Salpetersäure. Das wiederum in viel heissem Wasser gelöste salzsaure Bichlorharmin mit viel überschüssiger Natronlauge mehrere Stunden gekocht, scheidet krystallisches Bichlorharmin aus, das man aus Weingeist umkrystallisirt.

Eigenschaften. Lockere, weisse Nadeln.

			Fritzsche. Mittel.
26 C	156	55,53	55,65
2 N	28	9,97	10,50
2 Cl	71	25,25	25,66
10 H	10	3,56	3,67
2 O	16	5,69	4,52
$C^{26}N^2Cl^2H^{10}O^2$	281	100,00	100,00

Bildet mit *Jod* ein dem Nitroharminbijodür (VII, 1049) entsprechendes Product, das 46,45 Proc. Jod hält.

Löst sich nicht in kaltem, sehr wenig in kochendem *Wasser*. Bildet mit den Säuren krystallisirbare *Salze*, wie diejenigen des Harmins sehr schwer löslich in säure- oder salzhaltigem Wasser. Die einfach-sauren (neutralen) Salze scheiden beim Uebergiessen mit viel Wasser etwas Bichlorharmin aus. Aus ihren Lösungen fällt Ammoniak Bichlorharmin als amorphe farblose Gallerte, ebenso Natronlauge, aber letzterer Niederschlag wird bei längerem Kochen mit viel überschüssiger Natronlauge krystallisch. — Bichlorharmin treibt aus kochender Salmiaklösung Spuren von Ammoniak, ein Theil des gelösten scheidet sich beim Erkalten, ein kleinerer erst auf Zusatz von Ammoniak zu dem Filtrat aus.

Salzsaures Bichlorharmin. — Durch Auflösen von Bichlorharmin in salzsaurem Wasser und Fällen mit überschüssiger Salzsäure. Wird aus Wasser in Nadeln, aus Weingeist in grösseren Krystallen erhalten, durch Kochsalz aus seinen Lösungen als Gallerte gefällt, die sich zu Nadeln umwandelt. Hält 4 At. Wasser, die bei 100° fortgehen, und nimmt nach dem Trocknen 2 At. an feuchter Luft wieder auf. Wird beim Erhitzen auf viel über 100° gelb unter Fortgehen von Salzsäure, schmilzt bei 180 bis 200° zur braungelben Flüssigkeit, die sich in Wasser löst und eine neugebildete Basis enthält.

Salpetersaures Bichlorharmin. — Wird aus der Lösung von Bichlorharmin in salpetersäurehaltigem Wasser durch überschüssige Salpetersäure als Gallerte gefällt, die später zu Nadeln wird. Wasserfrei und schwieriger löslich in Wasser als das salzsaure Salz. Wird beim Schmelzen unter Freiwerden saurer Dämpfe zur braunen, in Wasser unlöslichen Masse, aus deren Lösung in wässrigen Alkalien Säuren braune Flocken fällen.

Aus *Silberoxydammoniak* scheidet salpetersaures Bichlorharmin schwach-grünliche, silberhaltige Gallerte. — Beim Vermischen von salzsaurem Bichlorharmin mit salpetersaurem Silberoxyd wird ohne Ausscheidung von Chlorsilber eine Gallerte gefällt, die beim Vermischen mit Salpetersäure Chlorsilber bildet.

Bichlorharmin löst sich in *Weingeist*, *Aether*, *Fune* und *Schwefelkohlenstoff* viel leichter beim Erwärmen als in der Kälte.

Sauerstoffnitrostickstoffkern $C^{26}N^{2}XH^{9}O^{2}$.

Nitroharmin.

$$C^{26}N^{3}H^{11}O^{6} = C^{26}N^{2}XH^{9}O^{2},H^{2}.$$

FRITZSCHE. An den beim Harmin unter 7 und 8 angegebenen Orten.

Nitroharmidin. — Entsteht beim Einwirken von heisser conc. Salpetersäure auf Harmalin oder Nitroharmalin.

Darstellung. Man lässt die Lösung von 1 Th. Harmalin in 2 Th. Wasser und der nöthigen Menge Essigsäure in einem dünnen Strahl in 12 Th. kochende Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. einfliessen, wo heftige Entwicklung rother Dämpfe erfolgt; erhält noch kurze Zeit im Sieden, erkältet durch Zusatz von Eis oder Einstellen in kaltes Wasser und versetzt mit überschüssiger Kalilauge, wodurch Nitroharmin gefällt wird, während gleichzeitig gebildetes Harz in der Kalilauge mit rothbrauner Farbe gelöst bleibt. Man

löst das Nitroharmin in heissem salzsäurehaltigem Wasser, vermischt die heiss filtrirte Lösung mit concentrirter Salzsäure, sammelt das nach längerem Stehen ausgeschiedene salzsaure Salz, wäscht es mit verdünnter Salzsäure und zerlegt seine Lösung in kochendem Wasser durch Ammoniak. Das ausgeschiedene Nitroharmin wird aus heissem Weingeist umkrystallisirt. Bei Anwendung von weniger Salpetersäure als angegeben wird mehr Harz gebildet. Auch darf man weder salzsäurehaltige Salpetersäure anwenden, noch die Säure allmählich zur Harmalinlösung zusetzen, da im ersteren Falle auch Chlornitroharmin, im letzteren viel Harz gebildet wird.

Eigenschaften. Feine, seidenglänzende, schwefelgelbe Nadeln, oder kleine, dunkelgelbe Quadratoctaeder und quadratische Tafeln. Letztere durch rasches Erkälten weingeistiger Lösungen erhalten, werden in der Flüssigkeit rasch zu Nadeln. — Geschmacklos.

			FRITZSCHE. Mittel.
26 C	156	60,70	60,73
3 N	42	16,34	16,00
11 H	11	4,28	4,23
6 O	48	18,68	19,04
$C^{26}N^{2}XH^{11}O^{2}$	257	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Weingeistiges Nitroharmin wird durch *Jod* in Nitroharminbijodür verwandelt. — 2. *Brom* und *Chlor* bilden beim Einwirken auf wässrige Nitroharminsalze Brom- und Chlornitroharmin, bei länger dauernder Einwirkung harzartige Producte. — 3. Beim Erhitzen von 2fach-chromsaurem Nitroharmin wird eine gelbe, vom Nitroharmin verschiedene Basis gebildet.

Verbindungen. Nitroharmin löst sich wenig in kaltem, reichlicher in kochendem *Wasser*, beim Erkalten theilweis sich abscheidend.

Bildet mit den Säuren krystallisirbare hellgelbe *Salze*, die schwach bitter schmecken. Sie werden wie die Harminsalze aus ihren wässrigen Lösungen durch Säuren und Salze gefällt. — Aus kochender Salmiaklösung entwickelt Nitroharmin langsam wenig Ammoniak.

Schwefelsaures Nitroharmin. — a. *Einfach-saures.* — Man rührt frisch gefälltes Nitroharmin mit warmen Wasser an, setzt eine zur Lösung nicht genügende Menge Schwefelsäure zu, filtrirt und lässt erkalten, wo hellgelbe Nadeln des einfach-sauren Salzes anschiessen. — b. *Zweifach-saures.* — Die Lösung des einfachsauren Salzes mit viel Vitriolöl versetzt, scheidet beim Erkalten hellgelbe Nadeln des zweifach-sauren Salzes aus.

Hydriod-Nitroharmin. — Wird durch Iodkalium aus Lösungen des essigsauren Nitroharmins gefällt. Dabei scheidet sich zuweilen ausserdem eine braune Gallerte aus, wohl eine Iodverbindung des Nitroharmins.

Hydrobrom-Nitroharmin. — Man löst Nitroharmin in Essigsäure oder in warmen salzsäurehaltigem Wasser und versetzt die Lösung mit überschüssiger conc. Salzsäure, wo sich bald feine Nadeln ausscheiden und concentrirte Lösungen zum Krystallbrei erstarren. Man wäscht das Salz mit verdünnter Salzsäure, presst es zwischen Fliesspapier, löst in kochendem Weingeist, digerirt mit Thierkohle,

filtrirt und lässt erkalten. — Schwachgelbe Nadeln, die nach dem Trocknen über Vitriolöl 4 At. Wasser halten. — Löst sich in Wasser und Weingeist, schwer in salzsäurehaltigem Wasser.

	Ueber Vitriolöl.		FRITZSCHE.
$C^{26}N^2XH^{11}O^2$	257	78,02	
HCl	36,4	11,05	10,78
4 HO	36	10,93	
$C^{26}N^2XH^{11}O^2$,HCl+4Aq	329,4	100,00	

Salpetersaures Nitroharmin. a. *Basisch.* — Versetzt man frisch gefälltes, in Wasser vertheiltes Nitroharmin mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Salpetersäure, dann mit verdünntem Ammoniak bis zur beginnenden Trübung, so scheidet das Filtrat wenig tiefgelben Niederschlag aus, mehr noch auf Zusatz von etwas Ammoniak. Diesen lässt das Mikroskop als aus mannichfach gekrümmten und gewundenen Bändern bestehend erscheinen. Er hält Salpetersäure und ist wohl basisch-salpetersaures Nitroharmin. Er löst sich wenig in kaltem Wasser, in kochendem theilweis unter Ausscheidung von Nadeln. Er wird durch kaltes Ammoniak und durch kalte Kalilauge nicht verändert, durch erhitzte in Nadeln verwandelt; löst sich in heissem Weingeist und scheidet sich beim Erkalten theilweis unverändert aus.

b. *Einfach-saures.* — Wird durch Salpetersäure aus den Lösungen der Nitroharminsalze in hellgelben Nadeln gefällt, die unter der Flüssigkeit zu dunkelgelben Körnern werden. — Löst sich wenig in reinem, noch weniger in salpetersäurehaltigem Wasser.

Chromsaures Nitroharmin. — Krystallischer Niederschlag, den einfach- und zweifach-chromsaures Kali aus Nitroharminsalzen fällt.

Chlorquecksilber-salzsaures Nitroharmin. — Aus kaltem wässrigen salzsauren Nitroharmin fällt Chlorquecksilber flockige Gallerte, aus heissen verdünnten Lösungen mikroskopische Krystallbüschel.

Nitroharmin-Silberoxyd. — Man versetzt völlig neutrales salpetersaures Nitroharmin mit salpetersaurem Silberoxydammoniak. Dunkel orangerothe, durchsichtige Gallerte, die zu braunrothen amorphen Stücken austrocknet.

Chlorplatin-salzsaures Nitroharmin. — Tropft man in verdünntes kochendes salzsaures Nitroharmin Zweifach-Chlorplatin, so scheiden sich Nadeln oder blattartige Säulen aus, sehr schwer löslich in kaltem und kochendem Wasser.

Eisenblausaures Nitroharmin. — Blutlaugensalz scheidet aus kalten concentrirten Nitroharminsalzen Gallerte, aus kochenden oder sauren, sehr verdünnten Lösungen braune mikroskopische Krystalle, sehr wenig löslich in kochendem Wasser.

Anderthalbcyaneisen-blausaures Nitroharmin. — Wird wie das vorige Salz mit rothem Blutlaugensalz erhalten. Löst sich leichter als dieses in kochendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in gelben Körnern aus.

Cyanquecksilber-blausaures Nitroharmin. — Gelbe Säulen, die sich beim Erkalten der kochend gemischten Lösungen von essigsaurem Nitroharmin und Cyanquecksilber ausscheiden.

Schwefelcyan-Nitroharmin. — Sehr feine, fast farblose Nadeln, durch Schwefelcyankalium aus Nitroharminsalzen fällbar.

Essigsaures Nitroharmin. — Die kochend gesättigte Lösung

von Nitroharmin in concentrirter Essigsäure und Weingeist scheidet allmählich gut ausgebildete, gelbe, durchsichtige Krystalle ab. Diese trüben sich beim Abspülen mit Wasser und zerlegen sich beim Kochen damit vollständig in Nitroharmin und Essigsäure.

Nitroharmin löst sich in kaltem, mehr noch in kochendem *Weingeist*. Es löst sich wenig in *Aether*, leicht in kochendem *Steinkohlentheeröl* und in kochendem *Steinöl*, beim Erkalten fast vollständig krystallisirend.

Nitroharminbijodür.

$C^{26}N^2XH^{11}O^2,J^2$.

FRITZSCHE. An den VII, 1041 unter 7 und 8 angegebenen Orten.

Nitroharmidinbijodür. Iodnitroharmidin.

Man setzt zur heissen Lösung von Nitroharmin in Steinkohlentheeröl eine Lösung von Iod in demselben Oel, bis die purpurrothe Farbe der Flüssigkeit Ueberschuss an Iod anzeigt, filtrirt den sogleich enstehenden krystallischen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Steinkohlentheeröl.

Lockeres Haufwerk von gelbbraunen mikroskopischen Nadeln, unveränderlich bei 100°.

	Lufttrocken.		FRITZSCHE. Mittel.
$C^{26}N^2XH^{11}O^2$	257	50,49	51,30
2 J	252	49,51	48,70
$C^{26}N^2XH^{11}O^2,2J$	509	100,00	100,00

Könnte auch als Nitroharmalin angesehen werden, in dem 2 At. Wasserstoff durch 2 At. J ersetzt sind, wogegen indess Bildungs- und Zersetzungsweise sprechen.

Zersetzungen. Zerfällt beim Kochen mit *verdünnter Schwefelsäure* unter Freiwerden von Iod und Bildung von schwefelsaurem Nitroharmin, beim Kochen mit *Ammoniak*, *Hydrothion-Ammoniak*, *Kalilauge* oder *Weingeist* unter Ausscheidung von Nitroharmin. — Löst sich in conc. wässriger *Blausäure* bei Mittelwärme in reichlicher Menge zur schwachgelben Flüssigkeit, die beim Verdunsten rothbraune Krystallmasse ausscheidet. Die heiss bereitete Lösung in Blausäure scheidet beim Erkalten grössere, rubinrothe Säulen aus, die weniger Iod halten als Nitroharminbijodür und von diesem verschieden sind.

Verbindungen. Löst sich fast gar nicht in kaltem und sehr wenig in kochendem *Wasser*.

Scheint sich gegen *Salzsäure* als Basis zu verhalten. Es färbt sich beim Uebergiessen damit schwarz und bekleidet sich mit dunklen, noch feineren mikroskopischen Nadeln; beim Verdunsten mit Salzsäure entweicht Iod, während fast nur salzsaures Nitroharmin bleibt. In weingeistiger Salzsäure löst sich Nitroharminbijodür zur gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten durch Ausscheidung höchst feiner Nadeln fast erstarrt.

Nitroharminbijodür löst sich reichlich in kochendem *Eisessig* mit brauner Farbe, beim Erkalten dunkle Krystalle ausscheidend. Es löst sich kaum in kaltem *Weingeist*, *Aether* und *Steinkohlentheeröl* und nur sehr wenig beim Kochen.

Sauerstoffbromnitrostickstoffkern $C^{26}N^{2}XBrH^{8}O^{2}$.

Bromnitroharmin.

$C^{26}N^{3}BrH^{10}O^{6} = C^{26}N^{2}XBrH^{8}O^{2},H^{2}$.

FRITZSCHE. A. a. Orten unter 8.

Bromnitroharmidin.

Man versetzt sehr verdünnte Nitroharminsalzlösung mit verdünntem Bromwasser, wo der Geruch des Broms sogleich verschwindet, fällt mit Ammoniak und reinigt das niedergefallene Bromnitroharmin durch Umkrystallissiren aus Weingeist.

Dem Chlornitroharmin (VII, 1050) ähnlich. Bildet mit den Säuren Salze und vereinigt sich mit Iod und Brom.

Bromnitroharminbibromür.

$C^{26}H^{2}XBrH^{10}O^{2},Br^{2}$.

FRITZSCHE. An den VII, 1042 unter 8 angegebenen Orten.

Bromnitroharmidinbibromür.

Versetzt man die Lösung von Bromnitroharmin in schwachem Weingeist mit Bromwasser im mässigen Ueberschuss, so entsteht eine milchige Trübung, die bei gelindem Erwärmen verschwindet. Beim Erkälten und Umrühren werden gelbe mikroskopische Nadeln der Verbindung erhalten.

Sauerstoffchlornitrostickstoffkern $C^{26}N^{2}XClH^{8}O^{2}$.

Chlornitroharmin.

$C^{26}N^{3}ClH^{10}O^{6} = C^{26}N^{2}XClH^{8}O^{2},H^{2}$.

FRITZSCHE. A. a. Orten unter 8.

Chlornitroharmidin. — Wird durch Chlor aus Nitroharmin oder durch Salpetersalzsäure aus Harmalin gebildet.

Darstellung. 1. Man versetzt wässriges salz- oder essigsaures Nitroharmin mit Chlorwasser, so lange der Chlorgeruch noch verschwindet, oder leitet Chlorgas in die Lösung, wobei gallertartiges Chlornitroharmin ausgeschieden wird. Bei zu lange dauernder Einwirkung des Chlors bildet sich ein gelbes Harz. Man erhitzt zum Sieden und fällt die enstandene Lösung unter beständigem Umrühren durch vorsichtiges Eintropfen von Ammoniak. So wird ein einigermassen krystallisches Product erhalten, während aus kalten Lösungen schwer auszuwaschende Gallerte niederfällt. — 2. Man trägt in 12 Th. kochende Salpetersäure von 1,40 spec. Gew. eine Lösung von 1 Th. Harmalin in 2 Th. Wasser und der erforderlichen Menge Essigsäure, und fügt zum kochenden Gemenge 2 Thle. rauchender Salzsäure, oder man trägt die Harmalinlösung in die kochende Mischung der beiden Säuren. Die Flüssigkeit färbt sich braunroth, braust stark auf und entwickelt einen die Augen angreifenden flüchtigen Körper, aber setzt beim Erkalten nur Harz ab. Um das gelöste Chlornitroharmin abzuscheiden, setzt man zu der heissen

Flüssigkeit durch Eintragen von Eis erkältete Salmiaklösung, verdünnt mit etwa dem gleichen Maass Wasser und setzt so lange Aetznatron hinzu, bis sie stark ammoniakalisch riecht, wodurch ein reichlicher Niederschlag von unreinem Chlornitroharmin ausgeschieden wird. Man wäscht dieses mit verdünnter Salzsäure, erhitzt mit Wasser, filtrirt die Lösung von ungelöstem Harze ab, erhitzt sie zum Kochen, fällt durch allmählichen Ammoniakzusatz und reinigt durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist. Auch kann man das rohe Chlornitroharmin unter Zusatz einer zur Auflösung eben hinreichenden Menge Salpetersäure in siedendem Wasser lösen und aus dem erkalteten Filtrat durch überschüssige Salpetersäure als salpetersaures Salz fällen, welches nach dem Auswaschen in heissem Wasser gelöst, beim Ausfällen aus der filtrirten und zum Sieden erhitzten Lösung mit Aetzammoniak reines Chlornitroharmin liefert.

Eigenschaften. Hellgelbe, brüchige Masse, aus höchst feinen, selbst unter dem Mikroskop bei 300facher Vergrösserung nicht deutlich erkennbaren Nadeln bestehend. Wird aus kalten Lösungen durch Aetzammoniak als fast durchsichtige, satt gelbe, sehr voluminöse Gallerte ausgeschieden, die beim Trocknen stark zusammenschwindet. Geschmacklos, in Lösungen schwach bitter und herbe. Verliert bei 100° 11,44 Proc. Wasser (4 At. = 10,98 Proc.) und wird orangegelb.

	Bei 100°.		Fritzsche.
26 C	156	53,54	54,41
3 N	42	14,40	
10 H	10	3,42	3,36
Cl	35,4	12,18	12,07
6 O	48	16,46	
$C^{26}N^{2}XClH^{10}O^{2}$	291,4	100,00	

Zersetzungen. Hinterlässt, wenn es bei 100° *getrocknet* wurde, beim Uebergiessen mit Weingeist oder Steinkohlentheeröl rothgelben Rückstand, aber löst sich vollständig beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure. — *Iodlösung* verwandelt es in Chlornitroharminbijodür (VII, 1052). Mit Iodkaliumlösung, dann mit Salpetersäure versetzt, scheidet es tief indigoblauen Niederschlag ab.

Verbindungen. Löst sich wenig in kaltem, reichlicher in kochendem *Wasser* mit gelber Farbe.

Bildet mit den *Säuren* schwach gelbe Salze. Aus Salmiaklösung treibt es beim Kochen nur langsam Spuren Ammoniak aus.

Schwefelsaures Chlornitroharmin. — a. *Einfach.* — Man löst Chlornitroharmin in warmen schwefelsäurehaltigem Weingeist; beim Erkalten scheidet sich das Salz in haarförmigen, kugelartig gruppirten Nadeln ab. Wird beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung in hellgelben gallertartigen Flocken erhalten.

b. *Zweifach-saures.* — Die concentrirte heisse weingeistige Lösung von a. liefert mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, beim Erkalten allmählich Nadeln des sauren Salzes.

Salzsaures Chlornitroharmin. — Chlornitroharmin wird in heissem, mit überschüssiger Salzsäure versetztem Weingeist gelöst. — Feine, haarförmige Krystalle, ziemlich leicht löslich in Wasser. Wird aus wässriger Lösung durch viel überschüssige Salzsäure als gelbe Gallerte, durch Kochsalz in weissen Flocken gefällt.

Salpetersaures Chlornitroharmin. — Sternförmig gruppirte feine Nadeln.

Chlornitroharmin-Silberoxyd. — Wird aus der völlig neutralen Lösung des salpetersauren Chlornitroharmins durch salpetersaures Silberoxydammoniak gefällt.

Chlorplatin-salzsaures Chlornitroharmin. — Heisse weingeistige Lösungen von salzsaurem Chlornitroharmin und Chlorplatin scheiden beim Erkalten die Verbindung in feinen gelben Säulen ab.

			Fritzsche.
26 C	156	31,40	32,07
3 N	42	8,44	
11 H	11	2,21	2,27
6 O	48	9,46	
4 Cl	141,6	28,50	
Pt	98,7	19,81	19,58
$C^{26}N^{2}XClH^{10}O^{2},HCl,PtCl^{2}$	497,3	100,00	100,00

Chlornitroharmin ist ziemlich leicht löslich in kochendem *Weingeist*, wenig löslich in *Aether*. — Es löst sich reichlich in siedendem *Steinkohlentheeröl* und *Steinöl*.

Chlornitroharminbijodür.

$C^{26}N^{2}XClH^{10}O^{2},J^{2}$.

Fritzsche. An den VII, 1042 unter 8 angegebenen Orten.

Chlornitroharmidinbijodür.

Scheidet sich aus den heiss gemischten Lösungen von Iod und von Chlornitroharmin in Weingeist oder Steinkohlentheeröl in feinen Nadeln, dem Nitroharminbijodür ähnlich. — Löst sich in Weingeist leichter als Nitroharminbijodür, reichlich in warmer weingeistiger Blausäure, beim Erkalten braune rundliche Körner ausscheidend.

			Fritzsche.
$C^{26}N^{2}XClH^{10}O^{2}$	290,4	53,54	53,48
2 J	252	46,46	46,52
$C^{26}N^{2}XClH^{10}O^{2},2J$	542,4	100,00	100,00

Stammkern $C^{26}H^{16}$; *Sauerstoffstickstoffkern* $C^{26}N^{2}H^{12}O^{2}$.

Harmalin.

$C^{26}N^{2}H^{14}O^{2} = C^{26}N^{2}H^{12}O^{2},H^{2}$.

Göbel (1841). *Ann. Pharm.* 38, 363.
Varrentrapp u. Will. *Ann. Pharm.* 39, 289.
Fritzsche. An den VII, 1042 angegebenen Orten.

Göbel beschrieb zuerst die Darstellung des Harmalins, nachdem Fritzsche (*Bull. scient. Petersb.* 7, 291) dasselbe bereits erwähnt hatte.

Vorkommen. Zu 2 bis 3 Proc. im Samen von *Peganum Harmala*; fast nur in den Schalen und kaum spurweis im Kern. Fritzsche.

Darstellung. Wird bei Darstellung von Harmin nach VII, 1042 die Lösung des salzsauren Harmins und Harmalins mit wenig Am-

moniak versetzt, so fällt ersteres nieder, während Harmalin in Lösung bleibt. Man fällt diese Lösung mit überschüssigem Ammoniak, vertheilt den Niederschlag in Wasser, fügt Essigsäure bis zur fast vollständigen Lösung hinzu, fällt das Filtrat durch salpetersaures Natron, Kochsalz oder Salzsäure, wäscht das niedergefallene Salz mit einer verdünnten Lösung des Fällungsmittels und reinigt es durch Behandeln seiner wässrigen Lösung mit Thierkohle. Man fällt die Lösung mit überschüssiger Kalilauge, wäscht das ausgeschiedene Harmalin mit Wasser, zuletzt mit absolutem Weingeist, löst es durch Kochen mit letzterer Flüssigkeit und lässt die Lösung bei vollständigem Luftabschluss erkalten. FRITZSCHE. — GÖBEL zieht die gepulverten Samen mit kochendem essigsäurehaltigen Wasser aus, fällt mit Kalilauge, lässt aus absolutem Weingeist krystallisiren, entfärbt die essigsaure Lösung mit Kohle, fällt sie mit Kalilauge oder Ammoniak und krystallisirt aus Weingeist um. Die so erhaltenen Krystalle sind noch gelbbraun gefärbt.

Eigenschaften. Wird bei vollkommenen Luftabschluss aus Weingeist in farblosen zweigliedrigen Krystallen erhalten. Fig. 71 ohne u, aber mit der Längsfläche m (Fig. 73). a : a über y = 116° 34'; a mit hinterem a = 131° 18'; a zu unterem a = 83° 54'. NORDENSKJOELD (*Petersb. Acad. Bull.* 6, 58). Schmeckt für sich kaum, in Lösung rein bitter, FRITZSCHE, schmeckt schwach bitter, hintennach etwas herbe und scharf. GÖBEL. Verliert bei 190° nicht an Gewicht. VARRENTRAPP u. WILL.

			VARRENTRAPP u. WILL. Mittel.	FRITZSCHE. Mittel. Früher.	Später.
26 C	156	72,90	73,15	73,49	72,78
2 N	28	13,08	13,45	12,33	
14 H	14	6,54	6,76	6,59	6,48
2 O	16	7,48	8,64	7,59	
$C^{26}N^2H^{14}O^2$	214	100,00	100,00	100,00	

VARRENTRAPP u. WILL analysirten GÖBEL's Harmalin, sie gaben die Formel $C^{24}N^2H^{12}O$. FRITZSCHE's frühere Formel hält 27 At. C.

Zersetzungen. 1. Schmilzt beim *Erhitzen* im Platinlöffel zur braunrothen Flüssigkeit, stösst widrig riechende weisse Dämpfe aus, entzündet sich und lässt verbrennliche Kohle. Beim Erhitzen im Röhrchen entsteht weisses mohliges Sublimat. GÖBEL. — 2. Frisch gefälltes oder wässriges Harmalin färbt sich an der Luft, besonders an ammoniakhaltiger braun. FRITZSCHE. GÖBEL's Angaben vergl beim Harmalaroth. — 3. Wird durch Erwärmen seines *salpetersauren* Salzes mit weingeistiger Salzsäure in Harmin (VII, 1042) verwandelt. $C^{26}N^2H^{14}O^2 + 2O = C^{26}N^2H^{12}O^2 + 2HO$. Durch überschüssige kochende Salpetersäure wird aus Harmalin anfangs Nitroharmalin, bei länger fortgesetztem Kochen Nitroharmin erhalten. — Kochende *Salpetersalzsäure* bildet Chlornitroharmin. — 4. Zweifach-*chromsaures* Harmin erleidet beim Erhitzen auf über 120° eine sich durch die ganze Masse fortpflanzende Zersetzung, bei der Harmin und ein dunkles Harz auftreten. — 5. Bildet mit *Blausäure* Hydrocyanahrmalin. FRITZSCHE.

Verbindungen. Löst sich sehr wenig in *Wasser.*

Harmalin neutralisirt die *Säuren* und bildet leicht lösliche krystallisirbare Salze. GÖBEL. Diese und ihre Lösungen sind gelb (rein schwefelgelb, FRITZSCHE) gefärbt, schmecken bitter und werden durch Ammoniak und fixe Alkalien unter Ausscheidung von Harmalin zerlegt, GÖBEL, von dem indess mehr gelöst bleibt, als der Löslichkeit des Harmalins in Wasser entspricht. FRITZSCHE. Aus kalten wässrigen Harmalinsalzen scheiden Ammoniak und Kali Oeltropfen, die in concentrirten Lösungen harzartig zusammenballen, in verdünnteren sich rasch zu Krystallen umbilden. In heissen Flüssigkeiten treten die Oeltropfen nur für einen Augenblick auf. — Harmalin treibt in der Wärme Ammoniak aus Ammoniaksalzen aus. — Die Harmalinsalze sind (wie die entsprechenden Harminsalze) leichter löslich in reinem Wasser, als in säure- oder salzhaltigem und werden durch Säuren und Salze aus ihren wässrigen Lösungen gefällt. FRITZSCHE.

Kohlensaures Harmalin. — Einfach-kohlensaure Alkalien fällen Harmalinsalze entweder nicht oder scheiden Harmalin aus. — Vermischt man conc. Lösungen von 2fach-kohlensaurem Kali und von essigsaurem Harmalin, so wird 2fach-kohlensaures Harmalin ausgeschieden, das durch Waschen mit sehr kaltem Wasser, rasches Auspressen und Trocknen an der Luft ziemlich unzersetzt erhalten wird. — Feine Nadeln, die etwa 13 Proc. Kohlensäure halten, durch Wasser leicht unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Harmalinkrystallen zerlegbar. FRITZSCHE.

Phosphorsaures Harmalin. — Findet sich nach GÖBEL im Samen von *Peganum Harmala.* — Kocht man überschüssiges Harmalin mit verdünnter Phosphorsäure, so schiessen beim Verdunsten des Filtrats Nadeln des neutralen Salzes an, aus deren wässriger Lösung Phosphorsäure ein saures Salz fällt. FRITZSCHE.

Schwefligsaures Harmalin. — Die Lösung des Harmalins in wässriger schwefliger Säure trocknet zum gelben Firniss ein, ohne Spuren von Krystallisation. FRITZSCHE.

Schwefelsaures Harmalin. — a. *Einfach-saures.* — Gelber Firniss, der über Vitriolöl zur strahlig-krystallischen Masse wird. Wird durch Digeriren von überschüssigem Harmalin mit verdünnter Schwefelsäure und Verdunsten des Filtrats erhalten. — b. *Zweifach-saures.* — Aus der Lösung von a fällt Schwefelsäure Nadeln des sauren Salzes, leicht löslich in Wasser. FRITZSCHE.

Hydrothion-Harmalin. — Vermischt man conc. Lösungen von Zweifach-Hydrothion-Ammoniak und essigsaurem Harmalin, so werden feine Säulen erhalten, die sich nach Entfernung der Mutterlauge rasch an der Luft zersetzen. FRITZSCHE.

Hydroiod-Harmalin. — Krystallischer Niederschlag, schwer löslich in Wasser.

Salzsaures Harmalin. — Man fällt wässriges essigsaures Harmalin mit überschüssiger Salzsäure und wäscht den Niederschlag mit verdünnter Salzsäure. Erscheint das Salz nicht rein gelb, so löst man in kaltem Wasser und fällt durch Eingiessen in verdünnte Salzsäure. — Lange, feine, gelbe Nadeln, die in der Wärme 12,6 Proc.

Wasser (4 At. = 12,57 Proc. HO) verlieren. — Löst sich leicht in Wasser und Weingeist, besonders in der Wärme, schwer in Salzsäure und Kochsalzlösung. FRITZSCHE.

	Bei 125°.		FRITZSCHE. Mittel.
26 C	156	62,30	63,12
2 N	28	11,18	
15 H	15	5,99	5,83
2 O	16	6,39	
Cl	35,4	14,14	13,74
$C^{26}N^2H^{14}O^2,HCl$	250,4	100,00	

Salpetersaures Harmalin. — Durch Fällen von essigsaurem Harmalin mit verdünnter Salpetersäure oder salpetersaurem Ammoniak werden Nadeln erhalten, schwer löslich in reinem Wasser und fast unlöslich in salpetersäurehaltigem. FRITZSCHE.

Chromsaures Harmalin. — a. *Einfach-saures.* — Beim Vermischen verdünnter Lösungen von essigsaurem Harmalin und einfach-chromsaurem Kali wird Harmalin gefällt. Tropft man essigsaures Harmalin in kalt gesättigtes wässriges einfach-chromsaures Kali, so lange Harmalin ausgeschieden wird, filtrirt und fügt mehr essigsaures Harmalin zu, so werden Krystalle des einfach-chromsauren Salzes erhalten. — Dieselbe Verbindung scheidet sich als dickflüssige schmutziggelbe Masse aus beim Eintragen von Krystallen des einfach-chromsauren Kali's in conc. essigsaures Harmalin. Spült man die Masse mit wenig Wasser ab, löst in mehr Wasser und vermischt mit der Mutterlauge, so scheiden sich Krystalle des Salzes aus. — Hellgelbe platte Nadeln, schwer löslich in Wasser. Zerfällt leicht in Harmalin und zweifach-saures Salz, sogleich auf Zusatz von Essigsäure. FRITZSCHE.

b. *Zweifach-saures.* — Wässrige Chromsäure, einfach und zweifach-chromsaures Kali fällen aus sauren verdünnten Harmalinlösungen orangefarbene Tropfen, die bald zu Krystallbüscheln erhärten. — Unveränderlich bei 120°. Zersetzung bei höherer Temperatur vergl. VII, 1053. Löst sich kaum in Wasser. Krystallisirt aus der Lösung in kochendem Weingeist, aber wird durch anhaltendes Kochen zersetzt. FRITZSCHE.

Chlorquecksilber-salzsaures Harmalin. — Scheidet sich aus den heiss gemischten Lösungen von Sublimat und salzsaurem Harmalin in feinen Nadeln, aus den kalten Lösungen als dicker flockiger Niederschlag. FRITZSCHE.

Chlorplatin-salzsaures Harmalin. — Hellgelbes leichtes Pulver, aus mikroskopischen Krystallen bestehend.

			FRITZSCHE.
26 C	156	37,15	37,62
2 N	28	6,67	
15 H	15	3,57	3,56
2 O	16	3,82	
3 Cl	106,2	25,29	
Pt	98,7	23,50	23,28
$C^{26}N^2H^{14}O^2,HCl,PtCl^2$	419,9	100,00	

Hält 24,52 Proc. Platin. VARRENTRAPP u. WILL.

Schwefelblausaures Harmalin. — Aus Schwefelcyankalium und salzsaurem Harmalin. Hellgelber krystallischer Niederschlag, nach dem Umkrystallisiren feine, platte, seidenglänzende Nadeln.

Eisenblausaures Harmalin. — Man fällt verdünntes salzsaures Harmalin kochend mit überschüssigem Blutlaugensalz. Ziegelrothes Krystallpulver und grössere Krystalle. Völlig unlöslich in Wasser. FRITZSCHE.

Anderthalb-Cyaneisen-blausaures Harmalin. — Scheidet sich aus kalten Lösungen in Tropfen, die sich zu dunkelgrünblauen Krystallen umbilden. Unlöslich in Wasser. FRITZSCHE.

Essigsaures Harmalin. — Die Lösung von Harmalin in Essigsäure lässt bei freiwilligem Verdunsten leicht lösliches krystallisches essigsaures Salz, beim Verdunsten in der Wärme scheidet sie Harmalin aus. FRITZSCHE.

Oxalsaures Harmalin. — Kocht man wässrige Oxalsäure mit überschüssigem Harmalin, so scheiden sich beim Erkalten Nadeln des halbsauren Salzes aus, aus deren Lösung Oxalsäure das einfachsaure Salz fällt. FRITZSCHE.

Harmalin löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem *Weingeist.* Es löst sich wenig in *Aether* und wird durch Aether aus der conc. weingeistigen Lösung krystallisch gefällt. Es löst sich etwas in kochendem *Steinöl, Terpenthinöl und Citronenöl*, in den frisch destillirten Oelen bei Luftabschluss ohne Färbung. — Terpenthinöl, das der Luft ausgesetzt war, färbt Harmalin beim Kochen roth, Citronenöl dunkelbraun. — Salzsaures Harmalin färbt mit Alaun gebeizte Zeuge schwach gelb, wenig dauerhaft. FRITZSCHE. Vergl. beim Harmalaroth.

Anhang zu Harmalin.

Harmalaroth.

GÖBEL. *Ann. Pharm.* 38, 363.
DOLLFUSS u. SCHLUMBERGER. *J. pr. Chem.* 30, 41.
FRITZSCHE. *Petersb. Acad. Bull.* 6, 300; *J. pr. Chem.* 43, 155; *Pharm. Centr.* 1848, 74.

Harmala. Porphyrharmin. — Die Harmalasamen werden zum Rothfärben von Zeugen benutzt. GÖBEL stellte den Farbstoff dar, aber beschrieb sein Verfahren nicht. Er hält das Harmalaroth für ein Oxydationsproduct des Harmalins, was FRITZSCHE bestreitet.

Lässt man 1 Th. gepulverten Harmalasamen mit 2 Th. Weingeist von 80 Procent befeuchtet im verschlossenen Gefässe 8 bis 14 Tage stehen, so nimmt das Gemenge eine dunkelrothe Farbe an, die durch nochmaliges Befeuchten mit Weingeist lebhafter und reiner wird, wobei der Geruch nach Weingeist verschwindet. Der gebildete Farbstoff kann aus seinen sauren Lösungen durch Alkalien, aber nicht völlig rein, gefällt werden. So werden schön purpurrothe, fast gallertartige Flocken erhalten, die zur dunklen, grünlich schillernden, undurchsichtigen Masse austrocknen und sich sehr wenig in Wasser lösen. Nach dem Trocknen in Säuren gelöst, werden sie durch Alkalien nicht mehr purpurn, sondern gelbroth gefällt. FRITZSCHE.

GÖBEL's Harmalaroth ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Aether und nach allen Verhältnissen in absolutem Weingeist. Es bildet mit

Säuren rothe Salze und färbt mit essigsaurer oder schwefelsaurer Thonerde gebeizte Wolle und Seide vom hellsten Rosaroth bis zum tiefen Ponceauroth.

Gepaarte Verbindung des Harmalins.

Hydrocyanharmalin.

$$C^{28}N^3H^{15}O^2 = C^{26}N^2H^{14}O^2,HCy.$$

Fritzsche. An den VII, 1041 unter *3* und *6* angegebenen Orten.

Bildung. Beim Zusammenbringen von Harmalin mit Blausäure oder von Harmalinsalzen mit Cyankalium.

Darstellung. 1. Man trägt Harmalin in kochende, verdünnte weingeistige Blausäure, so lange sich noch davon löst und filtrirt heiss, wo beim Erkalten Hydrocyanharmalin krystallisirt. — 2. Man versetzt concentrirtes essigsaures Harmalin mit Blausäure, wo sich nach einiger Zeit Hydrocyanharmalin ausscheidet, durch Waschen mit Wasser von der Mutterlauge zu befreien. So wird meistens nur wenig Product erhalten. — 3. Man versetzt wässriges Harmalinsalz mit Cyankaliumlösung, löst den enstandenen amorphen Niederschlag, der sich beim Trocknen an der Luft zersetzen würde, noch feucht in nahezu kochendem Weingeist und lässt durch langsames Erkalten krystallisiren. Aus weingeistigen Harmalinsalzen fällt Cyankalium sogleich Krystalle. Etwa noch beigemengtes Harmalin kann man durch Ausziehen mit verdünnter Essigsäure entfernen, die das Hydrocyanharmalin verhältnissmässig wenig angreift.

Eigenschaften. Farblose, dünne, rhombische Tafeln, unveränderlich an der Luft und im Vacuum.

			Fritzsche.
28 C	168	69,71	69,81
3 N	42	17,43	
15 H	15	6,22	6,49
2 O	16	6,64	
$C^{26}N^2H^{14}O^2$,HCy	241	100,00	

Zersetzungen. 1. Das amorphe feuchte Hydrocyanharmalin zerfällt beim Trocknen an der Luft theilweis in Blausäure und Harmalin, das krystallisirte zerlegt sich erst über 100° theilweis, bei ungefähr 180° vollständig in dieselben Producte. — 2. Beim Kochen mit *Wasser* oder *Weingeist* zerfällt es ebenfalls in Blausäure und Harmalin. — 3. Erhitzt man in Wasser vertheiltes Hydrocyanharmalin mit viel überschüssiger *Salpetersäure* zum Sieden, so färbt sich die Flüssigkeit schön purpurroth und scheidet nach dem Erkalten prächtig rothes, amorphes Pulver aus, von dem auf Zusatz von Wasser oder durch unvollständiges Neutralisiren mit Ammoniak aus der Mutterlauge noch mehr erhalten wird. Das rothe Pulver wird durch Ammoniak schön grün gefärbt, durch Weingeist mit schöner Purpurfarbe, die jedoch bald in schmutzig gelb übergeht, gelöst, aber durch Verdampfen der Lösung nicht unverändert wieder erhalten. Aether färbt sich nicht damit, aber löst einen Theil, wahrscheinlich eine fremdartige Beimengung, auf. — Wird mit Wasser angerührtes Hydrocyanharmalin allmählich in kochende Salpetersäure eingetragen, so bildet sich weit weniger des rothen Körpers. Wird statt des Wassers Weingeist angewandt, so entstehen andere Zersetzungsproducte. — Salzsäure und *chlorsaures Kali* verwandeln Hydrocyanharmalin beim Erhitzen in Harz.

Verbindungen. Hydrocyanharmalin ist unlöslich in *Wasser.* — Bildet mit den *Säuren* die farblosen Hydrocyanharmalinsalze. Diese zersetzen sich zum Theil schon beim Ausscheiden aus ihren Lösungen und zwar um so leichter, je verdünnter dieselben sind, namentlich aber beim Trocknen und Aufbewahren. Es gelingt nicht, sie durch Einwirkung von Blausäure auf die entsprechenden Harmalinsalze darzustellen.

Schwefelsaures Hydrocyanharmalin. — Vitriolöl löst Hydrocyanharmalin ohne Zersetzung zur gelben Flüssigkeit, die durch Anziehen von Feuchtigkeit oder vorsichtiges Vermischen mit Wasser farblos wird und Krystalle des schwefelsauren Salzes absetzt. Mässig verdünnte Schwefelsäure verwandelt Hydrocyanharmalin ohne sichtbare Aenderung seiner Form und ohne Lösung in schwefelsaures Salz. In stark verdünnter Schwefelsäure löst sich Hydrocyanharmalin zur klaren, farblosen Flüssigkeit, aus der sich nach einiger Zeit ein Theil des Salzes in dichten mikroskopischen Krystallen absetzt.

Salzsaures Hydrocyanharmalin. — Krystalle von Hydrocyanharmalin mit etwas Wasser oder Weingeist, dann mit Salzsäure übergossen gehen ohne sichtbare Veränderung der Form in salzsaures Salz über, aber erscheinen dann unter dem Mikroskope aus einem Haufwerk kleiner Krystalle gebildet. — Fein vertheiltes Hydrocyanharmalin löst sich in hinreichend verdünnter Salzsäure zur klaren Flüssigkeit, aus der sich allmählich Krystallmehl absetzt. Man trennt dieses sofort von der Mutterlauge, damit sich nicht salzsaures Harmalin beimenge, wäscht es mit Wasser und trocknet möglichst rasch zwischen Fliesspapier. — Farblose Rhombenoctaëder. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Blausäure und salzsaures Harmalin.

			Fritzsche.
$C^{26}N^2H^{14}O^2$	214	77,14	74,63
HCy	27	9,73	9,51
HCl	36,4	13,13	12,86
$C^{28}N^3H^{15}O^2$,HCl	277,4	100,00	97,00

Salpetersaures Hydrocyanharmalin. — Salpetersäure vereinigt sich mit Hydrocyanharmalin zu einem anfangs ölartigen Salz, das nach einiger Zeit krystallisch erstarrt. Fein zertheiltes und mit vielem Wasser gemischtes Hydrocyanharmalin löst sich auf Zusatz von Salpetersäure zur klaren Flüssigkeit, die nach einiger Zeit Krystalle von salpetersaurem Hydrocyanharmalin und bald auch salpetersaures Harmalin absetzt.

Kalte conc. *Essigsäure* löst Hydrocyanharmalin allmählich auf; aber es gelingt nicht, essigsaures Salz in fester Form aus der Lösung zu gewinnen. Die gelbe Farbe der letzteren macht es wahrscheinlich, dass darin das Harmalin nicht mehr mit Blausäure verbunden ist.

Hydrocyanharmalin löst sich wenig in kaltem, reichlicher in heissem *Weingeist.*

Sauerstoffnitrostickstoffkern $C^{26}N^{2}XH^{11}O^{2}$.

Nitroharmalin.

$$C^{26}N^{3}H^{13}O^{6} = C^{26}N^{2}XH^{11}O^{2},H^{2}.$$

FRITZSCHE. An den VII, 1041 unter 4 bis 7 angegebenen Orten.

Chrysoharmin. Nitroharmalidin.

Bildung. Beim Einwirken von Salpetersäure auf Harmalin.

Darstellung. 1. Man übergiesst 1 Th. Harmalin mit 2 Theilen Wasser, fügt eine zur Auflösung hinreichende Menge Essigsäure hinzu und lässt in einem dünnen Strahl in 24 Theile kochende Salpetersäure von 1,120 spec. Gew. einfliessen. Sobald die beim Eintragen stattfindende stürmische Entwicklung rother Dämpfe nachlässt, entfernt man das Feuer, erkältet möglichst rasch und versetzt mit überschüssigem Alkali, wodurch Nitroharmalin gefällt, ein gleichzeitig gebildetes Harz aufgelöst wird. Den gewaschenen Niederschlag zerreibt man mit verdünnter Essigsäure, fällt aus der filtrirten Lösung durch Kochsalz salzsaures Nitroharmalin, wäscht mit gesättigter Kochsalzlösung, löst in lauwarmem Wasser und fällt aus der Lösung das Nitroharmalin durch ein Alkali. — 2. Man übergiesst 1 Th. Harmalin mit 6—8 Thln. Weingeist von 80 Proc., setzt 2 Th. Vitriolöl, nach erfolgter Lösung 2 Th. mässig verdünnte Salpetersäure hinzu und stellt das Gemisch in heisses Wasser. In Folge der Einwirkung der Salpetersäure auf den Weingeist tritt bald heftiges Sieden der Flüssigkeit ein, das man nach kurzer Zeit durch rasches Erkälten der Flüssigkeit unterbricht, worauf sich das gebildete Nitroharmalin als saures schwefelsaures Salz ziemlich vollständig abscheidet. Man wäscht dieses mit schwefelsäurehaltigem Weingeist, löst es in lauwarmem Wasser, setzt nach völligem Erkalten tropfenweise verdünnte Aetzkalilösung zu, bis ein bleibender Niederschlag entsteht und die Farbe der Flüssigkeit rein goldgelb geworden ist, wodurch fremdartige Beimengungen abgeschieden wurden, und filtrirt rasch in wenig Säure. Man erwärmt die schwachsaure Lösung auf 40 bis 50° und setzt unter Umrühren auf einmal einen Ueberschuss von Aetzkali oder Aetzammoniak hinzu, wodurch fast augenblicklich krystallisches Nitroharmalin gefällt wird. Dieses wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in etwas grösseren Krystallen erhalten. Auch kann man das rohe Nitroharmalin durch Fällen seiner schwefelsauren Lösung mit Kochsalz oder salpetersaurem Natron reinigen, das ausgeschiedene salzsaure oder salpetersaure Salz in kaltem Wasser lösen und aus dem Filtrat das Nitroharmalin abscheiden. Ist noch Harmalin oder Harmin beigemengt, so rührt man mit Wasser zum Brei an und fügt conc. wässrige schweflige Säure im Ueberschuss hinzu, wo sich Alles auflöst; nach einiger Zeit aber saures schwefligsaures Nitroharmalin fast vollständig abscheidet, während Harmin und Harmalin gelöst bleiben. Man wäscht mit verdünnter schwefliger Säure, löst in warmem Wasser und fällt die Lösung mit überschüssigem Alkali.

Eigenschaften. Kleine, orangegelbe Säulen, die beim Erwärmen auf 120°, oft bei niederer Temperatur zum braunen Harz schmelzen, und beim Erkalten wieder erstarren.

			Fritzsche. Mittel. Früher.	Später.
26 C	156	60,23	61,12	60,15
3 N	42	16,22	15,27	
13 H	13	5,02	5,14	4,92
6 O	48	18,53	18,47	
$C^{26}N^2XH^{12}O^2$	259	100,00	100,00	

Zersetzungen. 1. Wird durch kochende concentrirte *Salpetersäure* in Nitroharmin verwandelt. — 2. Beim Erhitzen des zweifach-chromsauren Salzes tritt heftige Zersetzung ein, bei der eine besondere Basis gebildet wird. — 3. Wird durch *Blausäure* in Hydrocyannitroharmalin verwandelt.

Verbindungen. Löst sich sehr wenig in kaltem *Wasser*, dasselbe gelb färbend, leichter in kochendem Wasser.

Bildet mit den *Säuren* krystallisirbare, gelbe Salze, denen des Harmalins ähnlich. Die neutralen Salze zerlegen sich beim Kochen, die basischen schon beim Stehen ihrer Lösungen an der Luft unter grünlichgelber Färbung und Bildung eines dunklen, durch Alkalien fällbaren Körpers. Unzureichendes Alkali scheidet aus ihnen Nitroharmalin als Oel oder Harz, das erst später erstarrt. — Nitroharmalin löst sich reichlich in warmer Salmiaklösung und treibt beim Kochen das Ammoniak aus.

Kohlensaures Nitroharmalin. — Nicht in fester Form zu erhalten. — Nitroharmalin löst sich beim Digeriren in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser. Aus Nitroharmalinsalzen scheiden 2fach-kohlensaure Alkalien krystallischen Niederschlag, der wenig Kohlensäure hält.

Schwefligsaures Nitroharmalin. — Frisch gefälltes Nitroharmalin löst sich reichlich in wässriger schwefliger Säure und scheidet sich nach einiger Zeit fast vollständig als saures Salz ab. — Schwerlöslich in Wasser, noch schwerer in wässriger schwefliger Säure.

Schwefelsaures Nitroharmalin. — a. *Einfach.* — Man versetzt die wässrige Lösung von neutralem essigsauren Nitroharmalin bis zur Sättigung mit schwefelsaurem Ammoniak oder digerirt kalte verdünnte Schwefelsäure mit überschüssigem Harmalin und verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur. Leicht löslich in Wasser.

b. *Zweifach.* — Man löst Nitroharmalin in kochendem, mit viel überschüssiger Schwefelsäure versetztem Weingeist und lässt erkalten, oder man löst in überschüssigem Vitriolöl, giesst die dunkelbraunrothe Lösung unter Umrühren tropfenweise in kaltes Wasser und wäscht das ausgeschiedene Krystallpulver mit Wasser. — Hellgelbe Krystalle, schwer löslich in Wasser.

			Fritzsche.
$C^{26}N^3H^{13}O^6$	259	72,54	72,77
$2\ SO^3$	80	22,42	21,98
2 HO	18	5,04	5,25
$C^{26}N^2XH^{12}O^2,2HO,2SO^3$	357	100,00	106,00

Hydriod- und *Hydrobrom-Nitroharmalin.* — Durch doppelte Affinität. Dem salzsauren Nitroharmalin sehr ähnliche Krystalle.

Salzsaures Nitroharmalin. — 1. Man übergiesst Nitroharmalin mit Weingeist, setzt viel überschüssige Salzsäure zu, erhitzt bis

zu vollständiger Lösung und lässt erkalten. — 2. Man fällt wässriges essigsaures Nitroharmalin durch überschüssige Salzsäure oder Kochsalz. — Feine gelbe Krystalle. Löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Salzsäure und Kochsalzlösung.

			FRITZSCHE.
$C^{26}N^{3}H^{13}O^{6}$	259	87,67	87,11
HCl	36,4	12,33	12,14
$C^{26}N^{2}XH^{13}O^{2},HCl$	295,4	100,00	99,25

Salpetersaures Nitroharmalin. — Man fällt essigsaures Nitroharmalin mit Salpetersäure oder salpetersaurem Natron, oder man löst frisch gefälltes Nitroharmalin in heisser verdünnter Salpetersäure, aus der es beim Erkalten krystallisirt. Gelbe Nadeln, ziemlich schwer löslich in reinem, noch weit schwerer löslich in salpetersäurehaltigem Wasser.

Zweifach-chromsaures Nitroharmalin. — Beim Vermischen der Lösungen von Nitroharmalin und von Chromsäure oder zweifach-chromsaurem Kali scheiden sich Oeltropfen aus, die bald krystallisch erstarren. — Löst sich schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser und etwas in kochendem Weingeist, ohne Zersetzung.

Chlorquecksilber-salzsaures Nitroharmalin. — Beim Vermischen kalter Lösungen von Chlorquecksilber und salzsaurem Nitroharmalin scheiden sich hellgelbe Flocken aus, die bald krystallisch erstarren. Aus heissen Lösungen werden beim Erkalten grössere nadelförmige Krystalle erhalten.

Nitroharmalin-Silberoxyd. — Die völlig neutrale Lösung von salpetersaurem Nitroharmalin mit salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak versetzt, scheidet gallertartigen, gelbrothen Niederschlag aus, der beim Stehen in der Flüssigkeit etwas dichter wird und sich beim Trocknen zu braunrothen amorphen Stücken zusammenzieht.

			FRITZSCHE. Mittel.
$C^{26}N^{3}H^{13}O^{6}$	259	69,07	68,44
AgO	116	30,93	30,00
$C^{26}N^{2}XH^{13}O^{2},AgO$	375	100,00	98,44

Salpetersaures Nitroharmalin-Silberoxyd. — Durch Mischen von weingeistigem Nitroharmalin mit salpetersaurem Silberoxyd. Hellgelbe, aus verfilzten Nadeln bestehende Flocken, gewöhnlich mit dunkelorangegelben Körnern gemengt.

Chlorplatin-salzsaures Nitroharmalin. — Beim Vermischen der Lösungen von salzsaurem Nitroharmalin und Zweifach-Chlorplatin werden hellgelbe Flocken ausgeschieden, die sich bald in mikroskopische, sternförmig gruppirte Krystalle von dunklerer Farbe umwandeln.

			Fritzsche. Mittel.
26 C	156	33,55	34,16
3 N	42	9,03	
14 H	14	3,00	3,08
6 O	48	10,35	
3 Cl	106,2	22,84	
Pt	98,7	21,23	21,09
$C^{26}N^{2}XH^{13}O^{2}$,HCl,PtCl^{2}	464,9	100,00	

Eisenblausaures Nitroharmalin. — Feine, hellbräunliche, aus federartig zusammengehäuften Nadeln bestehende Krystalle. Sehr schwer löslich.

Anderthalb-Cyaneisen-blausaures Nitroharmalin. — Scheidet sich beim Mischen der Lösungen von rothem Blutlaugensalz und von einem Nitroharmalinsalze in Oeltropfen aus, die sich nach einigen Augenblicken zum gelben Krystallpulver umbilden.

Schwefelblausaures Nitroharmalin. — Hellgelbe mikroskopische Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser.

Essigsaures Nitroharmalin. — Nitroharmalin löst sich leicht in Essigsäure. Durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur erhält man das Salz in krystallischer Form.

Oxalsaures Nitroharmalin. — Nitroharmalin löst sich leicht in wässriger Oxalsäure und wird durch überschüssige Oxalsäure nicht aus seinen Lösungen gefällt. Durch Verdunsten der Lösungen wird das Salz in Krystallen erhalten.

Nitroharmalin löst sich mit gelber Farbe ziemlich leicht in kaltem, weit mehr noch in heissem *Weingeist* und krystallisirt beim Erkalten. — Es löst sich wenig in kaltem, etwas mehr in kochendem *Aether*, und wird aus kalt gesättigter weingeistiger Lösung durch Aether nicht gefällt. — Löst sich reichlich in heissen *flüchtigen* und *fetten Oelen*, beim Erkalten sich ausscheidend. Aus der Lösung in warmem *Steinöl* scheiden sich beim Erkalten neben orangegelben Krystallen von Nitroharmalin hellgelbe Nadeln, die 5,6 bis 6,31 Proc. Steinöl halten, schwach nach Steinöl riechen und sich bei 100° nicht verändern. Diese zerfallen langsam beim Kochen mit Wasser, rascher in Berührung mit Säuren oder mit Weingeist in Nitroharmalin und Steinöl.

Hydrocyannitroharmalin.

$$C^{28}N^{4}H^{14}O^{6} = C^{26}N^{3}H^{13}O^{2},HCy.$$

Fritzsche. An den VII, 1041 unter 5 und 6 angegebenen Orten.

Scheidet sich beim Erkalten der Lösung von Nitroharmalin in warmer weingeistiger Blausäure, oder beim Stehen eines Gemenges von essigsaurem Nitroharmalin mit überschüssiger Blausäure in Nadeln aus. — Wird auch durch Vermischen von kalten wässrigen Nitroharmalinsalzen mit überschüssiger Blausäure und Zusatz von Ammoniak erhalten, wo es sich anfangs als Gallerte ausscheidet, aber bald in Nadeln verwandelt.

Gelbe Nadeln, unveränderlich an trockner Luft, an feuchter nach Ammoniak riechend.

	Bei 100°.		Fritzsche.
$C^{26}N^2XH^{13}O^2$	259	90,56	
HCy	27	9,44	8,85
$C^{26}N^2XH^{13}O^2$,HCy	286	100,00	

Zerfällt beim Kochen mit *Wasser* in Blausäure und Nitroharmalin. — Wird durch conc. *Ammoniak* und durch *Kalilauge* unter dunklerer Färbung zerlegt.

Löst sich bei Mittelwärme in *Vitriolöl* zur braungelben Flüssigkeit, die beim Eintropfen in wenig Wasser schwefelsaures Hydrocyannitroharmalin in Nadeln ausscheidet. Diese zerlegen sich beim Auswaschen.

Stammkern $C^{26}H^{18}$; *Sauerstoffkern* $C^{26}H^{14}O^4$.

Filixsäure.

$$C^{26}H^{14}O^8 = C^{26}H^{14}O^4,O^4?$$

E. Luck. *Ann. Pharm.* 54, 119. — *Jahrb. pr. Pharm.* 22, 129.

Vorkommen. In der Wurzel des *Aspidium filix mas.*

Darstellung. 1. Man zieht wohl erhaltene, auf dem Bruche noch grüne, gröblich gepulverte Wurzeln in der Wärme wiederholt mit weingeistfreiem Aether aus, destillirt aus der Tinctur den Aether soweit ab, dass der Rückstand nach dem Erkalten Olivenöldicke hat, und lässt mehrere Tage stehen, wo sich an den Wänden des Gefässes gelbe Krusten von Filixsäure abscheiden. Diese sammelt man auf dem Filter, wäscht mit kleinen Mengen von (aus gleichen Maassen beider Flüssigkeiten gemischtem) absolutem Aetherweingeist, dann mit einer Mischung von 2 Th. Weingeist und 1 Th. Aether aus, bis der Rückstand hellcitrongelb geworden, krystallisirt ihn aus kochendem Aether um und wäscht die Krystalle mit etwas Aetherweingeist. — Besser noch wäscht man die gelben Krusten nur einmal mit Aetherweingeist, presst sie zwischen Fliesspapier, zertheilt sie in 35° warmen Weingeist von 60° und versetzt mit wässrigem Ammoniak, bis eine trübe Lösung entstanden ist. Man filtrirt schnell, lässt das Filtrat sogleich in verdünnte Salzsäure laufen und wäscht den Niederschlag mit Wasser, dann mit warmen Weingeist von 80 Proc., so lange sich dieser noch gelb färbt. — 2. Man verdünnt ätherisches Filixwurzelextract mit Aetherweingeist, dann mit 2 Maass Wasser von 40° und 1/12 Maass oder so viel wässrigem Ammoniak, dass die Flüssigkeit nach Ammoniak riecht und schüttelt. Nach dem Stehen trennt man die gebildete untere braune Schicht vom aufschwimmenden Oel, filtrirt und fällt sie mit verdünnter Salzsäure, wo der reichliche Niederschlag bald zum weichen Pflaster zusammenklebt. Dieses knetet man mit warmen Wasser, lässt aus kochendem absoluten Weingeist krystallisiren, wäscht mit kaltem Weingeist von 80 Proc. und reinigt wie nach 1 durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Säure.

Eigenschaften. Kleine grüngelbe rhombische Blättchen, oder lockeres hellgelbes krystallisches Pulver. Riecht schwach, schmeckt schwach eckelhaft. Wird beim Reiben electrisch. Schmilzt bei 161° und erstarrt beim Erkalten zur amorphen grüngelben, durchsichtigen Masse. Reagirt in Aether gelöst sauer.

	Berechnung nach Luck.		Luck.	
26 C	156	64,20	63,57 bis	64,78
15 H	15	6,17	6,47 „	6,30
9 O	72	29,63	29,96 „	29,92
$C^{26}H^{15}O^9$	243	100,00	100,00	100,00

Also vielleicht $C^{26}H^{14}O^8$,HO.

Zersetzungen. 1. Bildet beim *Erhitzen* öliges, nach Buttersäure riechendes Destillat. — 2. *Verbrennt* auf Platinblech erhitzt mit leuchtender Flamme und lässt glänzende Kohle. — 3. Löst sich in rauchendem *Vitriolöl* bei Mittelwärme zur braunen Flüssigkeit, aus der nach kurzem Stehen Wasser ein Gemenge von Filixsäure und Filimelisinschwefelsäure (VII, 497), nach 2- bis 3stündigem Stehen nur letztere Säure fällt, während zugleich Buttersäure gebildet wird. — Aehnlich scheint gemeines Vitriolöl zu wirken. — 4. Wird durch trocknes *Chlor* unter Freiwerden von Salzsäuregas in Chlorfilixsäure, durch Einleiten von Chlor in ihre wässrige Lösung in Trichlorfilixsäure verwandelt. — 5. Färbt sich beim Erhitzen mit wässrigem *Ammoniak* oder *Aetzkali* schnell dunkelbraungelb und wird bei Luftabschluss in Filimelisinsäure, bei Luftzutritt unter Aufnahme von Sauerstoff in Filipelosinsäure verwandelt. Beim Erwärmen mit Stücken Kalihydrat entwickelt sich Geruch nach Bernstein und Krausemünze. — 6. Reducirt als Natronsalz wässriges *salpetersaures Silberoxyd* nach längerer Berührung.

Verbindungen. Löst sich nicht in *Wasser*. Bildet mit den *Salzbasen* die *filixsauren Salze*. Dabei nimmt die Säure nach Luck noch 1 At. Wasser auf, so dass die Formel des Bleisalzes zu $C^{26}H^{16}O^{10}$,PbO wird.

Filixsaures Natron. — Man erwärmt die Säure mit wässriger Soda auf 60°, fällt das gebildete 2fach-kohlensaure Natron mit absolutem Weingeist und verdunstet im Vacuum über Vitriolöl. Gummiartige Masse.

Wässriges filixsaures Natron fällt die Lösungen der folgenden salzsauren Salze: *Baryt* und *Kalk* schwach, gelbweiss und flockig; *Magnesia*, *Thonerde*, *Beryllerde* stark, weiss, *Cobalt* fleischfarben, *Nickel* hellapfelgrün, *Mangan* weiss, *Eisenoxydul* dunkelrothbraun, *Eisenoxyd* zimmtfarben, *Kupfer*- und *Chromoxyd* grün, *Quecksilberoxyd* schwach, weiss, *Platinoxyd* schmutzig gelb.

Filixsaures Bleioxyd. — Man fällt verdünntes wässriges filixsaures Natron mit Bleizucker und trocknet den gelblichweissen, käsigen Niederschlag bei Mittelwärme, oder im Vacuum. — Wird bei 100° unter Sauerstoffaufnahme dunkler. — Andere Salze, die wechselnde und geringere Mengen Blei enthalten, fällt Bleizucker aus weingeistigem, mit Essigsäure versetztem filixsauren Natron.

Berechnung nach Luck.			Luck. Mittel.
26 C	156	42,91	43,12
16 H	16	4,40	4,47
10 O	80	22,00	21,69
PbO	112	30,69	30,72
$C^{26}H^{16}O^{10}$,PbO	364	100,00	100.00

Filixsäure löst sich wenig in wasserhaltigem, aber in kochendem absoluten *Weingeist*. — Löst sich in kochendem *Aether* wenig mehr als in kaltem, leichter bei Gegenwart von fettem Oel. Löst sich in *Schwefelkohlenstoff* sehr leicht und in *fetten* und *flüchtigen Oelen*. Luck.

Sauerstoffchlorkern $C^{26}ClH^{13}O^4$.

Chlorfilixsäure.

$C^{26}ClH^{13}O^8$ — $C^{26}ClH^{13}O^4,O^4$?

Luck. *Jahrb. pr. Pharm.* 22, 136.

Leitet man über in einer Kugelröhre befindliche Filixsäure trocknes Chlorgas, zuletzt unter gelindem Erwärmen, so wird unter Freiwerden von Wärme und Salzsäuregas durchsichtige, terpenthinartige Masse gebildet, die in Weingeist von 80 Proc. gelöst, sich bei freiwilligem Verdunsten in gelbbraunen Tropfen abscheidet. Diese wäscht man mit Wasser und trocknet bei Mittelwärme.

Eigenschaften. Amorphe, zum gelben Pulver zerreibliche Masse, die bei

gelinder Wärme zum durchscheinenden Harz zusammenballt. Röthet in Weingeist gelöst Lackmus.

Berechnung nach Luck.			Luck. Im Vacuum über Vitriolöl.
26 C	156	54,47	54,67
15 H	15	5,23	5,28
Cl	35,5	12,36	12,19
10 O	80	27,94	25,68
$C^{26}H^{15}ClO^{10}$	286,5	100,00	100,00

Etwa $C^{26}ClH^{12}O^{8},2HO$?

Färbt sich beim Erhitzen mit wässrigen *kohlensauren* oder *reinen Alkalien* unter Bildung von Chlorkalium.

Löst sich nicht in *Wasser*, in alkalischen Flüssigkeiten mit gelber Farbe. Die durch Auflösen in wässriger Soda erhaltene, durch Fällen mit absolutem Weingeist von überschüssigem kohlensauren Natron befreite Lösung von chlorfilixsaurem Natron fällt *Einfach-* und *Anderthalb-Chloreisen* dunkelbraun und erzeugt mit *salpetersaurem Silberoxyd* schwache, in Salpetersäure lösliche Trübung.

Bleisalz. — Durch Fällen der weingeistigen Säure mit Bleizucker. Hell lehmfarbenes Pulver. Hält 39,12 Proc. C, 3,90 H und 28,27 PbO, ist daher $C^{26}H^{15}ClO^{10},PbO$ (Rechnung 39,20 Proc. C, 3,76 H und 28,03 PbO). Luck.

Chlorfilixsäure ist löslich in *Weingeist*, *Aether*, *Schwefelkohlenstoff* und *fetten Oelen*. Luck.

Sauerstoffchlorkern $C^{26}Cl^{3}H^{11}O^{4}$?

Trichlorfilixsäure.

$C^{26}Cl^{3}H^{11}O^{8} = C^{26}Cl^{3}H^{11}O^{4},O^{4}$?

Luck. *Jahrb. pr. Pharm.* 22, 137.

Man leitet Chlorgas durch Wasser, in dem Filixsäure vertheilt ist, bis auch nach 24 Stunden noch freies Chlor in der Flüssigkeit vorhanden ist, sammelt, wascht mit Wasser, trocknet und löst in Weingeist. Die freiwillig verdunstete Lösung lässt amorphe Trichlorfilixsäure zurück, die man mit Wasser abwäscht.

Amorphe, zum gelben Pulver zerreibliche, in heissem Wasser schmelzbare Masse, von eigenthümlichem Geruch und schwach bitterem Geschmack. Reagirt sauer.

Berechnung nach Luck.			Luck. Im Vacuum über Vitriolöl.
26 C	156	43,91	43,80
13 H	13	3,65	3,58
3 Cl	106,5	29,90	29,81
10 O	80	22,54	22,81
$C^{26}H^{13}Cl^{3}O^{10}$	355,5	100,00	100,00

Vielleicht $C^{26}Cl^{3}H^{11}O^{8},2HO$?

Entwickelt beim *Erhitzen* Hydrochlor und lässt Kohle.

Löst sich nicht in *Wasser*.

Bleisalz. — Wird wie das chlorfilixsaure Bleioxyd (VII, 1065) als hell lehmfarbener Niederschlag erhalten und hält nach dem Trocknen im Vacuum über Vitriolöl 33,31 Proc. C, 2,83 H und 24,08 PbO, ist daher $C^{26}H^{12}Cl^{3}PbO^{10} + HO$ (Rechnung 33,42 Proc. C, 2,78 H und 23,90 PbO). Luck.

Die Säure löst sich in *Weingeist*, *Aether*, *fetten* und *flüchtigen Oelen*.

Sauerstoffstickstoffkern $C^{26}NH^{11}O^{6}$.

Cotarnin.

$$C^{26}NH^{13}O^{6} = C^{26}NH^{11}O^{6},H^{2}.$$

(Richtiger $C^{24}NH^{13}O^{6}$.)

WÖHLER. *Ann. Pharm.* 50, 19.
BLYTH. *Ann. Pharm.* 50, 36.
ANDERSON. *Edinb. Royal Soc. Trans.* 20, 3, 347; *Chem. Soc. Qu. J.* 5, 257; Ausz. *Ann. Pharm.* 86, 179; *J. pr. Chem.* 57, 358; *Lieb. Kopp* 1852, 537.
MATTHIESSEN u. FOSTER. *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 331.

1844 von WÖHLER entdeckt. — Gehört nach MATTHIESSEN u. FOSTER zu den Verbindungen mit 24 At. C, bei welchen es des vorgeschrittenen Drucks wegen nicht abgehandelt werden konnte.

Bildung. Aus Narcotin. 1. Beim Kochen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure. WÖHLER. — 2. Beim Kochen von salzsaurem Narcotin mit überschüssigem Zweifach-Chlorplatin. BLYTH. — 3. Beim Einwirken von verdünnter Salpetersäure auf Narcotin. ANDERSON. In allen Fällen neben Opiansäure (VII, 384).

Darstellung. 1. Wird Narcotin nach VII, 384 behufs Darstellung von Opiansäure mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure zerlegt, so bleibt nach Ausscheidung der Opiansäure in der rothgelben Mutterlauge Cotarnin gelöst, das man durch (Chlorquecksilber oder) Zweifach-Chlorplatin fällt. Man reinigt den Niederschlag durch Auswaschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus kochendem salzsäurehaltigen Wasser, zerreibt, erhitzt mit Wasser zum Sieden und zerlegt durch Einleiten von Hydrothion. Die vom Schwefelplatin abfiltrirte Lösung von salzsaurem Cotarnin mit Barythydrat versetzt und zur Trockne verdunstet, lässt ein Gemenge von kohlensaurem und salzsaurem Baryt und von Cotarnin, aus dem man letzteres durch Weingeist auszieht. WÖHLER. — 2. Beim Zerlegen von salzsaurem Narcotin mit überschüssigem Zweifach-Chlorplatin nach VII, 384 scheiden sich aus der dunkelrothen Flüssigkeit nach halbstündigem Sieden Krystalle von Chlorplatin-salzsaurem Cotarnin, während Opiansäure und Hemipinsäure (VII, 386) in Lösung bleiben. Man wäscht die Krystalle mit Wasser, erhitzt sie mit wässrigem Ammoniak zum Sieden, leitet Hydrothion ein, wo augenblicklich Zersetzung erfolgt und verdampft im Wasserbade zur Trockne. Man behandelt den Rückstand zur Zerlegung von Zweifach-Schwefelplatinammonium mit salzsäurehaltigem Wasser, filtrirt und fällt das Filtrat mit Kalilauge, wo sich das meiste Cotarnin ausscheidet. Der wegen Ammoniakgehalt der Lösung gelöst gebliebene Rest wird durch Verdunsten abgeschieden. Sämmtliches erhaltene Cotarnin reinigt man durch Behandeln der salzsauren Lösung mit Thierkohle und Fällen mit Kalilauge. BLYTH. — 3. Auch beim Kochen von Narcotin mit Salpetersäure nach VII, 380 B wird Cotarnin erhalten. ANDERSON.

Eigenschaften. Das krystallisirte Cotarnin (vergl. unten) schmilzt bei 100° unter Wasserverlust zur braunen Masse. BLYTH. Reagirt schwach alkalisch. Schmeckt sehr bitter. WÖHLER.

	Getrocknet.					Blyth.
	a.			b.		
24 C	144	65,76	26 C	156	67,53	65,95
N	14	6,39	N	14	6,06	
13 H	13	5,93	13 H	13	5,63	6,39
6 O	48	21,92	6 O	48	20,78	
$C^{24}NH^{13}O^6$	219	100,00	$C^{26}NH^{13}O^6$	231	100,00	

a nach Matthiessen u. Foster, b nach Laurent (*N. Ann. Chim. Phys.* 19, 370; *Ann. Pharm.* 62, 104). Wöhler gab die Formel $C^{26}NH^{13}O^5$, Blyth $C^{25}NH^{13}O^6$. — Erklärt gleich die Formel a die Entstehung der Zersetzungsproduct besser, so bleibt doch auffallend, dass alle Analysen mehr Kohle lieferten.

Zersetzungen. 1. Schmilzt beim *Erhitzen* und verkohlt mit unangenehmen Geruch. Wöhler. — 2. Bei gelindem Erwärmen von Cotarnin mit sehr verdünnter *Salpetersäure* werden Cotarninsäure und salpetersaures Methylamin erhalten. $C^{24}NH^{13}O^6 + 4HO = C^{22}H^{12}O^{10} + C^2NH^5$. Matthiessen u. Foster. — Löst man Cotarnin in Salpetersäure, die mit 2 Maass Wasser verdünnt ist und kocht unter Zusatz von starker Salpetersäure (wobei Salpetergas entweicht), bis eine Probe mit Aetherweingeist Krystalle abscheidet, so findet sich Apopyllénsäure (VI, 516) gebildet. Die von dieser Säure geschiedene Mutterlauge, der trocknen Destillation unterworfen, lässt einen Syrup übergehen, aus dem Kali Methylamin, Aethylamin (Bimethylamin? Kr.) und vielleicht noch andere Basen freimacht. Anderson. In conc. Salpetersäure löst sich Cotarnin mit dunkelrother Farbe, Blyth; es wird beim Kochen damit zu Oxalsäure. Anderson.

Zusammen mit Apophyllénsäure erhielt Anderson ein Mal gelbe, saure Nadeln, beim Erhitzen zum gelben Oel schmelzbar und beim Erkalten krystallisch erstarrend. Diese lösten sich leicht in Wasser und hielten ein Mal 55,80 Proc. C und 3,94 H, ein 2. Mal bei 100° 61,24 Proc. C, 4,16 N, 3,94 H und 30,66 O, im letzteren Falle der Formel $C^{36}NH^{13}O^{14}$ entsprechend. Anderson.

3. Beim Erhitzen mit wasserfreiem Weingeist und *Jodvinafer* wird Cotarnin in Hydriod-Cotarnin (vergl. unten) verwandelt (ohne dass ein Vinecotarnin gebildet wird). How.

Verbindungen. — *Mit Wasser.* — *Krystallisirtes Cotarnin.* — Farblose, sternförmig-vereinigte Nadeln, die bei 100° 7,22 bis 51 7,Proc. Wasser verlieren (2 At. = 7,59 Proc.) Blyth. Wöhler erhielt (wasserhaltiges?) Cotarnin als grossstrahlige tiefgelbe Masse.

	Ueber Vitriolöl.					Blyth.
	a.			b.		
24 C	144	60,76	26 C	156	62,66	61,41
N	14	5,91	N	14	5,62	5,52
15 H	15	6,32	15 H	15	6,02	6,38
8 O	64	27,01	8 O	64	25,70	26,69
$C^{24}NH^{13}O^6+2Aq.$	237	100,00	$C^{26}NH^{13}O^6+2Aq.$	249	100,00	200,00

Cotarnin löst sich leicht in *Wasser* mit sattgelber Farbe. Wöhler. Es löst sich wenig in wässrigem *Ammoniak*, nicht in *Kalilauge* und färbt *Eisenoxydsalze* nicht. Blyth.

Die *Cotarninsalze* werden durch Lösen von Cotarnin in verdünnten Säuren erhalten und sind leicht löslich. Wässriges Cotarnin fällt die Kupferoxyd- und Eisenoxydulsalze. Blyth.

Hydriod-Cotarnin. — Wird durch Erhitzen von feingepulvertem Cotarnin mit wasserfreiem Weingeist und Iodvinafer im zugeschmolzenen Rohr auf 100° als rothbraunes, nicht krystallisirendes Oel erhalten, das sich nicht in kaltem, leicht in heissem Wasser löst. Wird durch auf einander folgendes Behandeln mit salpetersaurem Silber und Salzsäure zu salzsaurem Cotarnin. How.

Salzsaures Cotarnin. — Lange seidenglänzende Krystalle, die bei 100° 14,51 bis 15,24 Proc. Wasser (? 4 At. = 13,84 Proc.) verlieren und sich sehr leicht in Wasser lösen. Blyth.

Bei 100°.

	a.			b.		Blyth.
24 C	144	56,36	26 C	156	58,32	57,39
N	14	5,48	N	14	5,23	
14 H	14	5,48	14 H	14	5,23	
6 O	48	18,78	6 O	48	17,94	5,73
Cl	35,5	13,90	Cl	35,5	13,28	
$C^{24}NH^{13}O^{6}$,HCl	255,5	100,00	$C^{26}NH^{13}O^{6}$,HCl	267,5	100,00	

Chlorquecksilber-salzsaures Cotarnin. — Scheidet sich beim Vermischen der kalten Lösung von salzsaurem Cotarnin mit Sublimat als dicker blassgelber Niederschlag aus, der bald krystallisch wird; krystallisirt beim Erkalten warmer verdünnter Lösungen in voluminösen feinen gelben Säulen. Scheint sich beim Umkrystallisiren zu zersetzen. Hält, vielleicht nicht ganz rein, 37,95 Proc. Hg, 20,68 Cl, 2,52 N. Wöhler. (Rechnung für $C^{24}NH^{13}O^{6}$,HCl + 2HgCl = 38,06 Hg, 20,21 Cl, 2,66 N.)

Chlorplatin-salzsaures Cotarnin. — Wird nach (VII, 1066) in langen rothen Säulen, durch Fällen von salzsaurem Cotarnin mit Zweifach-Chlorplatin als citrongelber Niederschlag, dem Platinsalmiak ähnlich, erhalten, der beim Trocknen roth wird. — Lässt sich mit wässrigem Ammoniak ohne Zersetzung kochen. Scheint sich beim Umkrystallisiren zu zersetzen. Wenig löslich in Wasser. Wöhler. Blyth.

	a.			b.		Wöhler. Mittel.	Blyth. Mittel.
24 C	144	33,84	26 C	156	35,65	34,70	34,76
N	14	3,29	N	14	3,20		
14 H	14	3,29	14 H	14	3,21	3,33	3,47
6 O	48	11,28	6 O	48	10,97		
3 Cl	106,5	25,03	3 Cl	106,5	24,34	24,09	
Pt	99	23,27	Pt	99	22,63	22,80	22,89
	425,5	100,00		437,5	100,00		
$C^{24}NH^{13}O^{6}$,HCl,PtCl²			$C^{26}NH^{13}O^{6}$,HCl,PtCl²				

How fand 22,38 Proc. Platin.

Mit *Dreifach-Chlorgold* bildet salzsaures Cotarnin prächtig dunkelrothes Doppelsalz. Blyth.

Löst sich leicht in *Weingeist* mit sattgelber, Wöhler, mit brauner Farbe und kann nicht wieder krystallisirt erhalten werden. Blyth.

Löst sich leicht in *Aether*. Die salzsaure Lösung wird durch *Gerbsäure* gefällt.

Nachtrag zu Band VII, 461.

Cotarninsäure.

$C^{24}H^{12}O^{10} = C^{22}H^{12}O^{4},O^{6}$.

MATTHIESSEN u. FOSTER. *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 335.

Wird bei gelindem Erwärmen von Cotarnin mit sehr verdünnter Salpetersäure neben salpctersaurem Methylamin, jedoch nicht jedes Mal erhalten. — Vielleicht einerlei mit ANDERSON's Opianylhydrat (VII, 381). — Stickstofffrei, reagirt in wässriger Lösung stark sauer. — Löst sich leicht in Wasser, färbt Anderthalb-Chloreisen nicht. Fällt aus Bleizucker weissen Niederschlag, der sich in überschüssigem Bleizucker nicht löst.

Silbersalz. — Salpetersaures Silberoxyd fällt aus der wässrigen Säure in heissem Wasser wenig löslichen Niederschlag.

			MATTHIESSEN u. FOSTER.
22 C	132	30,14	29,67
10 H	10	2,27	2,17
2 Ag	216	49,32	49,24
10 O	80	18,27	18,92
$C^{22}H^{10}Ag^{2}O^{10}$	438	100,00	100,00

Die Säure löst sich wenig in *Weingeist* und wird aus dieser Lösung durch Aether gefällt.

Gepaarte Verbindungen des Cotarnins.

Narcotin.

$C^{44}N^{23}HO^{14}$ oder $C^{46}NH^{25}O^{14}$.

DEROSNE. *Ann. Chim.* 45, 271; *A. Tr.* 12, 1, 223.
ROBIQUET. *Ann. Chim. Phys.* 5, 275; *Gilb.* 57, 163. — *J. Pharm.* 17, 637; *Ann. Pharm.* 2, 267. — *J. Chim méd.* 9, 66; *Ann. Chim. Phys.* 51, 226; *Ann. Pharm* 5, 83.
SERTUERNER. *Gilb.* 59, 50.
DUMAS u. PELLETIER. *Ann. Chim. Phys.* 24, 185.
MERCK. *Mag. Pharm.* 15, 147. — *J. Pharm.* 16, 380. — *N. Tr.* 20, 1, 134. — *Ann. Pharm.* 21, 202.
GEIGER. *Mag. Pharm.* 17, 221.
DUFLOS. *Schw.* 61, 217.
BRANDES. *Ann. Pharm.* 2, 274.
PELLETIER. *Ann. Chim. Phys.* 50, 240; *Ann. Pharm.* 5, 169.
LIEBIG. *Ann. Pharm.* 6, 35; 26, 51; *Pogg.* 21, 30.
COUERBE. *Ann. Chim. Phys.* 59, 159; *Ann. Pharm.* 17, 174.
REGNAULT. *Ann. Pharm.* 26, 27 und 29, 60; *J. pr. Chem.* 16, 273.
WÖHLER. *Ann. Pharm.* 50, 1; *J. pr. Chem.* 31, 420; *Pogg.* 61, 532.
BLYTH. *Ann. Pharm.* 50, 29; *Phil. Mag. J.* 25, 363.
WERTHEIM. *Ann. Pharm.* 70, 71. — *Ann. Pharm.* 73, 208; *Wien. Acad. Ber.* 4, 8; *Chem. Gaz.* 1850, 141. — *Wien. Acad. Ber.* 6, 109; *J. pr. Chem.* 53, 180 und 431; *Pharm. Centr.* 1851, 918; *N. J. Pharm.* 19, 388. — *Gerhardt Traité* 4, 67.

Anderson. *Edinb. Royal Soc. Trans.* 20, 3, 347; *Ann. Pharm.* 86, 179; *J. pr. Chem.* 57, 358.
How. *Edinb. Royal Soc. Trans.* 21, 1, 27; *Ann. Pharm.* 92, 337; *J. pr. Chem.* 63, 300; *Chem. Centr.* 1855, 26.
Matthiessen u. Foster. *Royal Soc. Proceed.* 11, 55; *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 330; *Chim. pure* 3, 282; *Krit. Zeitschr.* 4, 226; *Par. Soc. Bull.* 1861, 22.

Opian der 3. Aufl. dieses Handbuchs. *Sel d'opium* von Derosne. *Narcotisches Princip des Opiums.* — 1803 von Derosne entdeckt, wurde anfangs für fast einerlei mit Morphium, von Sertürner früher für basisch-mekonsaures Morphium gehalten, worauf Robiquet und Sertürner selbst die Verschiedenheit beider Stoffe nachwiesen.

Vorkommen. Im Opium (VIII, 40) nach Pelletier im freien (nicht an Säuren gebundenen) Zustande, nach Sertürner und Berzelius als (durch Lösungsmittel zerlegbares) Salz. — Der Gehalt des bengalischen Opiums an Narcotin wechselt von 0,75 bis 6 Proc. O'Shanghnessy. Frisch in Bengalen gesammelter Mohnsaft hielt 1,635 Proc., nach Abzug von Wasser 4 Proc. Narcotin, derselbe Saft bei 96° eingetrocknet, oder langsam in offenen Schalen verdunstet, nach Abzug von Wasser 3,8 und 3,6 Proc. Eatwell (*Pharm. J. Trans.* 11, 269, 306 und 359; *Ann. Pharm.* 84, 385). Die nachstehend angeführten Opiumsorten halten an Narcotin: Smyrnaer 6,5 bis 9,6 Proc., Mulder, 1,30 Proc., Schindler, aegyptisches 2,68, von Constantinopel 3,47 Proc., Schindler, orientalisches (trocken) 7,5 Proc. Biltz. Bei Erfurt 1829 von weissem Mohn gesammeltes Opium hielt 33 Proc. Narcotin, daselbst von blauem Mohn gesammeltes 1829 9,5, 1830 6,25 Proc. Narcotin. Biltz (*N. Tr.* 23, 1, 245; *Berz. Lehrb.* 3. Aufl. 7, 285). — Die reifen Kapseln des blausamigen Mohns halten Narcotin, Winckler (*Repert.* 59, 17), die nicht ganz reifen Mohnköpfe halten Narcotin und Codeïn (oder vielleicht Thebaïn), kein Morphium. Winckler. (*Repert.* 53, 289). Französisches Opium hielt kein Narcotin, viel Morphium. Pelletier (*J. Pharm.* 21, 570). — Der sich beim Stehen des *Laudanum liquidum Sydenhami* bildende Absatz hält verhältnissmässig viel Narcotin. Bihot (*Pharm. Viertelj.* 6; *N. Br. Arch.* 95, 71).

Darstellung. Wird gemeiniglich bei Darstellung von Morphium als Nebenproduct gewonnen. Erschöpft man Opium behufs Darstellung von Morphium mit kaltem Wasser, so bleibt der Regel nach das meiste Narcotin im Rückstande, doch kann (nach Robiquet) bei anderer Beschaffenheit des Opiums auch alles oder das meiste mit dem Morphium in Lösung gehen.

a. Man zieht den in Wasser unlöslichen Rückstand des Opiums mit verdünnter Salzsäure (oder mit Weingeist) aus, fällt aus demselben das Narcotin mit 2fach-kohlensaurem Natron, erschöpft den Niederschlag mit Weingeist von 80 Proc., destillirt 1/2 bis 2/3 des Weingeists ab und giesst den Rückstand kochendheiss in ein flaches Gefäss, wo nach 2—4 Stunden das Narcotin krystallisirt ist. Die Krystalle sind mit kaltem Weingeist zu waschen und aus kochendem umzukrystallisiren (*Berzel. Lehrb.* 6, 289).

b. Der mit kaltem Wasser bereitete Opiumauszug, zur starken Saftdicke eingedampft, erkältet und in 5 bis 6 Th. Wasser vertheilt, scheidet Narcotin als schwarzbraune, sandartige, krystallische Masse ab, von der durch Abdampfen und Wiederauflösen des Filtrats noch mehr erhalten wird. Derosne. Aus dieser ziehen reine oder kohlensaure Alkalien die fremden färbenden Stoffe, fast weisses Narcotin zurücklassend. Wiggers. — Aus dem durch Abdampfen des wässrigen Opiumauszuges erhaltenen Extract zieht Aether

Narcotin oder Narcotinsalze neben fremden Materien. Man verdunstet den Aether, löst die zurückbleibende saure braune Salzmasse in heissem Wasser oder Weingeist, entfärbt mit Thierkohle und fällt das erkaltete Filtrat mit Ammoniak.

2. Hat man Opium mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen, so kann durch Auflösen von Kochsalz in dem Auszuge das Narcotin gefällt werden. Die anfangs milchige Flüssigkeit sondert beim Stehen braunen käseartigen Niederschlag ab, den man in verdünnter Salzsäure löst und mit Kalilauge fällt. WITTSTOCK.

3. Man zieht Opium zuerst mit kaltem Aether aus (welcher das meiste Fett und Harz, nebst wenig Narcotin aufnimmt), dann wiederholt mit kochendem Aether, verdunstet letztere Auszüge und reinigt das zurückbleibende Narcotin von beigemengtem Weichharz durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist. ROBIQUET. — SERTÜRNER destillirt aus dem ätherischen Opiumauszuge 3/4 des Aethers ab, wo sich der Rückstand in eine Salzrinde und eine Mutterlauge, beide narcotinhaltig sondert. Ersterer entzieht er die Harze durch erhitztes Terpentinöl, wäscht sie mit kaltem und löst sie in kochendem Weingeist, worauf er aus der lackmusröthenden Lösung das Narcotin mit Ammoniak fällt. — Die Mutterlauge dampft er ab, zieht den Rückstand mit kochendem Wasser aus und fällt auch diese Lösung mit Ammoniak. — Die beim Verdunsten des ätherischen Opiumauszuges anschiessenden Narcotinkrystalle lassen sich auch mechanisch vom niedergefallenen Harz trennen, oder durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure und Fällen mit Ammoniak, oder durch Waschen mit kaltem Aether. BRANDES. Sind sie mit Meconinkrystallen gemengt, so zieht kochendes Wasser letztere aus. MERCK. — Ueber Darstellung von Narcotin zum Arzneigebrauch vergl. O'SHANGHNESSY (*Repert.* 69, 94).

Reinigung. Durch Auflösen in Salzsäure, Fällen mit Kalilauge und Umkrystallisiren des gewaschenen Niederschlages aus kochendem Weingeist.

Eigenschaften. Farblose, perlglänzende, lange, oft platte, oft strahlig vereinigte Nadeln und gerade rhombische Säulen. SERTUERNER. DEROSNE. Krystallform mit der des Opianins (VII, 1080) übereinstimmend. SCHABUS. Schwerer als Wasser. Schmilzt beim Erhitzen auf 170° wie Wachs und zieht sich in Fliesspapier, dabei nach PELLETIER u. DUMAS 2 bis 3 Proc. Wasser verlierend, und erstarrt bei 130°, bei langsamen Erkalten zur strahligen Masse, bei raschem zum durchsichtigen rissigen Harz. — Geruchlos. Geschmacklos. — Neutral gegen Pflanzenfarben. — Molecularrotationsvermögen (VII, 681) links, $[\alpha]r = 130°,6$ oder $151°,4$, wegen Schwerlöslichkeit des Narcotins in kaltem Weingeist und Aether nicht mit Genauigkeit bestimmbar. Wird durch Zusatz von Säuren rechtsdrehend; Neutralisiren mit Ammoniak stellt das ursprüngliche Rotationsvermögen vollständig wieder her. Das Molecularrotationsvermögen der sauren Lösungen fand BOUCHARDAT veränderlich nach Menge und Art der Säure. BOUCHARDAT (*N. Ann. Chim. Phys.* 9, 224. — *N. J. Pharm.* 23, 288; *J. pr. Chem.* 60, 118).

Weniger giftig als Morphium. Reines Narcotin ist noch in Gaben von 120 Gran ohne Wirkung auf Menschen, erst zu 140 Gran erregt es Schwindel; in Essigsäure oder Salzsäure gelöst erregt es zu 20 bis 70 Gran Schwin-

del, Zittern und Schlaflosigkeit. 30 Gran in Essigsäure gelöst, wirken auf Hunde tödtlich. ORFILA. Wirkt fieberwidrig. SHAUGHNESSY.

	a.			b.		LIEBIG.	PELLETIER.
44 C	264	63,92	46 C	276	64,63	64,09	63,91
N	14	3,39	N	14	3,27	2,51	4,31
23 H	23	5,57	25 H	25	5,85	5,50	5,45
14 O	112	27,12	14 O	112	26,25	27,90	26,33
$C^{44}NH^{23}O^{14}$	413	100,00	$C^{46}NH^{25}O^{14}$	427	100,00	100,00	100,00

	REGNAULT.	A. W. HOFMANN.	MATTHIESSEN u. FOSTER.
C	64,25	64,53	63,79
N	3,49	3,30	3,32
H	5,96	6,21	5,81
O	26,30	25,96	27,08
	100,00	100,00	100,00

VARRENTRAPP u. WILL (*Ann. Pharm.* 39, 282) fanden 3,75 Proc., MULDER fand 2,44 bis 3,03 Proc. Stickstoff. — Die früheren Formeln von LIEBIG ($C^{48}NH^{24}O^{15}$ u. $C^{40}NH^{20}O^{12}$), REGNAULT ($C^{44}NH^{23}O^{13}$) und PELLETIER ($C^{34}NH^{17}O^{10}$) verlassend, stellte BLYTH die Formel b auf. Noch besser als diese Formel erklärt die von MATTHIESSEN u. FOSTER (a), welche die Elemente des Cotarnins und Opianyls einschliesst, die Zersetzungsweisen des Narcotins.

Nach WERTHEIM existiren ausser dem von WÖHLER u. BLYTH untersuchten Narcotin (welches WERTHEIM als Aethyl-Narcotin bezeichnet) noch 2 homologe Basen, durch Mehr- und durch Mindergehalt von je 2 At. Kohle und Wasserstoff von diesem verschieden, und dadurch zu erkennen, dass sie beim Destilliren mit Kalihydrat Methyl-, Aethyl- und Propylamin liefern. Diesen ertheilt er die Formeln $C^{44}NH^{23}O^{14}$ (Methylnarcotin), $C^{46}NH^{25}O^{14}$ (Aethylnarcotin von WÖHLER u. BLYTH), und $C^{48}NH^{27}O^{14}$ (Propylnarcotin). HINTERBERGER sieht in der von ihm zur Darstellung von Chlorquecksilber-salzsaurem Narcotin benutzten Basis ein 4. Narcotin, $C^{42}NH^{21}O^{14}$, welches noch 2 At. CH weniger hält, als WERTHEIM's Methylnarcotin. Dagegen fanden MATTHIESSEN u. FOSTER alles Narcotin der Fabriken gleich zusammengesetzt, und halten es für wahrscheinlicher, dass ein und dasselbe Narcotin (da es mit Hydriodsäure 3 At. Iodformafer erzeugt) mit Kalihydrat bald Methyl-, bald Bi- und Trimethylamin zu liefern vermöge, welche letztere Basis WERTHEIM somit mit dem isomeren Propylamin verwechselt zu haben scheint.

Zersetzungen. 1. *Erhitzt* man Narcotin im Oelbade wenige Grade über seinen Schmelzpunct, so färbt es sich allmählich tief rothgelb, bläht sich bei weiterem Erhitzen auf etwa 220° plötzlich stark auf, entwickelt fast reines Ammoniakgas und erstarrt zur höchst blasigen Masse, aus Humopinsäure und wenig einer eigenthümlichen Salzbasis bestehend, die vom Narcotin und Cotarnin verschieden ist. Salzsäure zieht aus dem Rückstande die Basis, Wasser die Verbindung derselben mit Humopinsäure mit gelber Farbe aus, aus welcher Lösung Säuren die Humopinsäure fällen. WOEHLER.

Die *neue Basis* wird aus ihrer salzsauren Lösung durch Sublimat oder Zweifach-Chlorplatin als Doppelsalz gefällt, aber verunreinigt durch ein zweites Zersetzungsproduct, welches die Flüssigkeiten und Niederschläge blau oder blaugrau färbt, und mit Anderthalb-Chloreisen eine blauschwarze Färbung hervorbringt. Befreit man beide Doppelsalze möglichst von diesem Product, so zeigen sie sich in kochendem Wasser löslich, beim Erkalten setzt sich das Quecksilbersalz in kleinen weissen, das Platinsalz in kleinen rothgelben Krystallwarzen ab. Letzteres bläht sich beim Erhitzen stark auf und lässt 13,4 Proc. Platin als voluminöses zartes Scelett. WÖHLER.

Bei der trocknen Destillation schmilzt und schäumt das Nar-

cotin, liefert kohlensaures und brennbares Gas, Wasser, kohlensaures Ammoniak und brenzliches Oel und lässt Kohle. DEROSNE.

2. Es färbt sich, an der Luft über den Schmelzpunct hinaus erhitzt, purpurn, braun, dann schwarz, stösst dicken braunen Rauch aus, entzündet sich mit lebhaftem Funkensprühen, *verbrennt* mit rother, wenig russender Flamme und lässt lockere glänzende Kohle. MERCK. DUFLOS. WINCKLER. Der Geruch dabei ist derselbe, wie beim Chinin und Meconin. WINCKLER. Narcotin entflammt sich auf glühenden Kohlen. DEROSNE. — 3. Es löst sich beim Erhitzen mit *Wasser* im zugeschmolzenen Glasrohr auf 200° vollständig mit rothgelber Farbe zur neutralen Flüssigkeit, die Anderthalb-Chloreisen schwarzblau färbt. WÖHLER. Beim Erhitzen mit Wasser auf 240 bis 260° wird Propylamin (oder wohl Trimethylamin) gebildet. REYNOSO (*Compt. rend.* 34, 799).

4. Als Salz in Wasser gelöst wird es durch Einwirken des *electrischen Stroms* heftig angegriffen, wie durch heisse conc. Salpetersäure. HLASIWETZ u. ROCHLEDER (*Wien. Acad. Ber.* 5, 447).

5. Es färbt sich in den Dämpfen des *Broms* pomeranzengelb, des *Iods* braungelb, des *Chloriods* ziegelroth in's Gelbe. DONNÉ. (*J. Pharm.* 16, 372). Die Narcotinsalze färben sich mit wässriger *Jodsäure* nicht. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 43, 211).

Dem trocknen *Chlorgase* ausgesetzt, färbt sich Narcotin schnell rothbraun; die Masse löst sich in Wasser theilweis mit grüner Farbe, während ein grünlichschwarzer Rückstand bleibt. Leitet man Chlor durch Wasser, in dem Narcotin vertheilt ist, so färbt es sich anfangs fleischroth, dann dunkler, braunroth, löst sich völlig und scheidet braune Flocken ab, während die Flüssigkeit grünlich wird und nach dem Abfiltriren der Flocken mit Ammoniak gesättigt, wenig schön grünes Harz liefert. Die Flocken werden durch Auswaschen mit kochendem Wasser schwarz, zerreiblich, unschmelzbar und sind unlöslich in Weingeist. PELLETIER (*J. Pharm.* 24, 165; *Ann. Pharm.* 29, 57). — Bei 10 Minuten langem Durchleiten von Chlorgas durch eine Lösung von 1 Th. Narcotin in 400 Th. schwefelsaurem Wasser entsteht bleibend pomeranzengelbe Färbung, keine Trübung. LEPAGE (*J. Pharm.* 26, 140). Fügt man zu wässrigem Narcotinsalz zuerst wässriges Chlor, dann sehr verdünntes Ammoniak in kleinem Ueberschuss, endlich behutsam tropfenweise sehr verdünnte Säure, so entsteht fast gar keine Färbung (wie bei Anwesenheit von Morphin, Cinchonin, Strychnin oder Brucin entstehen würde). SOUBEIRAN u. HENRY (*J. chim. méd.* 22, 134).

6. Beim Destilliren von 20 Gr. Narcotin mit conc. wässriger *Hydriodsäure* werden 19 Gr. Iodformafer erhalten, also aus 1 At. Narcotin 3 Atome. (Rechn. 21,1 Gr.). MATTHIESSEN u. FOSTER.

7. Narcotin wird durch Uebergiessen mit einigen Tropfen *Vitriolöl* gelb, beim Erhitzen braun gefärbt. RIEGEL. J. ERDMANN. Fügt zu völlig reinem (salpetersäurefreiem) Vitriolöl, das mit einigen Tropfen Wasser bedeckt ist, Narcotinpulver, so entsteht eine bernsteingelbe Färbung, die nach einigen Stunden in Orangeroth übergeht. JACQUELAIN. Lässt man zu dem farblosen Gemenge von Narcotin und Vitriolöl Sauerstoff oder Luft treten, so färbt es sich gelb, dann roth. COUERBE. Nach MERCK färbt Vitriolöl Narcotin schmutzig blau, dann braungelb, nach SCHLIENKAMP gelbgrün, nach SERULLAS, BUSSY, GENOUDET, HENRY u. LECANU hellgelb, dann rasch orangeroth und erscheint nach 3 Tagen weinroth gefärbt. Erhitztes Vitriolöl löst Narcotin unter Aufbrausen mit dunkelpurpurrother Farbe (wegen Salpetersäuregehalt? KR.). DUFLOS. —

Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in Sulfonarcotid verwandelt. LAURENT u. GERHARDT.

8. Durch kalte *Salpetersäure* wird Narcotin ohne Färbung gelöst, COUERBE, durch erwärmte gelb gefärbt. RIEGEL. Gepulvertes Narcotin wird durch conc. Salpetersäure erst nach einigen Minuten schön citronengelb gefärbt. MERCK. Es röthet sich mit erwärmter Salpetersäure und löst sich unter Bildung von Kleesäure und künstlichem Bitter, DEROSNE, ohne Pikrinsäure zu erzeugen. LIEBIG.

Es wird durch conc. Salpetersäure selbst in der Kälte unter heftiger Einwirkung und reichlicher Entwicklung rother Dämpfe in ein dickes rothes Harz verwandelt. Etwas verdünntere Säure erzeugt eine rothe Flüssigkeit, bei deren Verdunsten amorpher orangefarbener Rückstand bleibt. Durch Kochen dieser Producte mit Kalilauge wird Methylamin erhalten. ANDERSON. Erhitzt man gelinde mit conc. Salpetersäure, so dass keine rothen Dämpfe auftreten, so entweicht ein brennbares Gas, wohl Salpeterformester oder -Vinester. GERHARDT (*Compt. chim.* 1845, 117; *Traité* 4, 64). — Erhitzt man 1 Th. Narcotin mit 2,8 Th. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. und 8 Th. Wasser (nach VII, 380 B) gleichförmig auf 49°, so schmilzt das Narcotin zur gelblichen Masse, die sich beim Umrühren ohne Entwicklung rother Dämpfe löst, dann nach beinahe vollständiger Lösung Teropiammon (VII, 392) abscheidet, während Opianyl (VII, 379), Opiansäure (VII, 384), Hemipinsäure (VII, 386) und Cotarnin (VII, 1066) gelöst bleiben. ANDERSON. Einmal erhielt ANDERSON auch Opianylhydrat. Vergl. VII, 381 und VII, 1069. Von diesen Producten sind Opiansäure und Cotarnin als unmittelbare, die übrigen als secundäre zu betrachten. $C^{44}NH^{23}O^{14} + 2O = C^{20}H^{10}O^{10} + C^{24}NH^{13}O^{6}$. Opianyl könnte ebenfalls durch Zerfallen des Narcotins $C^{44}NH^{23}O^{14} = C^{20}H^{10}O^{8} + C^{24}NH^{13}O^{6}$), oder aus der Opiansäure ($2C^{20}H^{10}O^{10} = C^{20}H^{10}O^{8} + C^{20}H^{10}O^{12}$) entstanden sein. Letzterer Process, oder die weitere Oxydation der Opiansäure bildet Hemipinsäure.

9. Uebergiesst man 1 bis 2 Gramm Narcotin mit wenigstens der doppelten Menge *Untersalpetersäure*, so färbt sich das Gemisch sogleich schön karmesinroth, erhitzt sich, bläht sich auf und verbreitet reichliche rothe Dämpfe. Nach ½ Minute lässt die Einwirkung nach, wird aber plötzlich wieder heftiger, so dass die Masse sich entzündet und mit weisser Flamme brennt. Es bleibt sehr aufgeblähte Kohle, die im Innern Pikrinsäure hält. Wasser entfärbt die zuerst gebildete rothe Masse. MIALHE (*J. Pharm.* 22, 583). Nach COUERBE verändern Stickoxydul, Stickoxyd, salpetrige Säure und Untersalpetersäure Narcotin nicht.

Mit *Vitriolöl, das wenig Salpetersäure hält,* zusammengebracht färbt Narcotin sich selbst und die Säure schön blutroth, COUERBE, LEFORT; aber entfärbt sich auf Zusatz von etwas mehr Salpetersäure. FRESENIUS. — Dieses Verhalten wurde zuerst von DUFLOS (*Schw.* 61, 217) bemerkt, der aber die Färbung dem Vitriolöl allein zuschrieb. — So lässt sich noch ein Tropfen Salpetersäure in einem Pfunde Vitriolöl erkennen. Schüttelt man 6 Gran Narcotin mit ½ Unze Vitriolöl, das höchst wenig Salpetersäure hält, so färbt sich das Gemisch gelb, nach 8 Minuten roth. COUERBE. Setzt man zum Gemisch von Narcotin und Vitriolöl Salpetersäure, so färbt es sich gelbroth, dann gelbbraun. SCHLIENKAMP (*N. Br. Arch.* 86, 279). Mischt man zu 10000 Th. Vitriolöl 7 Th. Salpetersäure (Untersalpetersäure oder Salpeter), so färbt

sich das Gemisch mit Narcotin dunkelroth, die Färbung ist bernsteingelb bei Anwendung von Vitriolöl, das auf 1 Million Th. 8 Th. Salpetersäure und noch bei solchem, das auf 5 Million Th. 3 Th. Salpetersäure hält, sie wird nach einigen Stunden dunkler. JACQUELAIN (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 197; *Compt. rend.* 14, 643). Salpetersäurehaltiges Vitriolöl (durch Vermischen von 6 Tropfen Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. mit 100 Cubicc. Wasser und Zusatz von 10 Tropfen dieses Gemenges zu 20 Gr. Vitriolöl bereitet) färbt, wenn es zu 8 bis 20 Tropfen zu Narcotin gesetzt wird, dieses zwiebelroth, welche Färbung sich nach Zusatz von (reinem) Vitriolöl 8 Tage oder länger haltbar zeigt. Fügt man dem Gemisch noch Stücke Braunstein zu, so zeigt es sich nach einer Stunde gelb- bis blutroth gefärbt, welche Färbung auch nach vorsichtigem Verdünnen mit 4 bis 6 Maass Wasser und fast vollständigem Neutralisiren mit Ammoniak unverändert bleibt, bei schwachem Uebersättigen mit Ammoniak unter Bildung eines reichlichen dunkelbraunen Niederschlages verschwindet, aber nach dem Ansäuern wieder erscheint. J. ERDMANN (*Ann. Pharm.* 120, 188). — Lässt man zu Narcotin Stickoxydgas treten, so färbt Vitriolöl das Gemenge blattgrün, bei Anwendung von Stickoxydul entsteht sogleich schön rothe Färbung. COUERBE.

Narcotin wird ferner durch folgende oxydirende Körper nach Zusatz von Vitriolöl geröthet: durch *Iodsäure*, *iodsaure Salze*, *Chlorsäure*, *chlorsaures* und *überchlorsaures Kali*, *chlorige Säure*, *chlorigsaures Kali* und *Bleioxyd*, durch *Salpeter*, *antimonsaures Kali* und durch *Bleisuperoxyd*. LEFORT (*Rev. scient.* 16, 355). Es färbt sich auf Zusatz von Bleisuperoxyd zur schwefelsauren Lösung schmutzig roth, nach einigen Stunden purpurroth und violett, auf Zusatz von *2fach-chromsaurem Kali* braungrün, dann dunkler. RIEGEL.

10. Erhitzt man Narcotin mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und feingepulvertem *Braunstein*, so wird es unter schwacher Kohlensäureentwicklung in Opiansäure (VII, 384) und Cotarnin (VII, 1066) zerlegt. WÖHLER. Ein Mal erhielt WÖHLER auch Apophyllensäure (VI, 516), beim Erhitzen mit Braunstein und Salzsäure oder mit *Bleisuperoxyd* und Schwefelsäure wurde auch Hemipinsäure (VII, 386) erzeugt. — Uebergiesst man Bleisuperoxyd mit wässrigem schwefelsauren Narcotin, erhitzt zum Sieden und tropft Schwefelsäure ein, so wird E. MARCHAND's *Narcotein* gebildet, das bei fortgesetztem Erhitzen, so lange noch Aufbrausen erfolgt, in Opiansäure übergeht. Das *Narcotein* ist braun, amorph, sehr bitter, in Salpetersäure mit gelber, in Vitriolöl sehr leicht mit prächtig rother, in Wasser mit gelber Farbe löslich, letztere Lösung färbt sich mit Ammoniak oder Kali rothgelb und fällt Bleiessig nicht. Es löst sich sehr leicht in Weingeist, sehr wenig in Aether. EUG. MARCHAND (*J. chim. méd.* 20, 365).

11. Narcotin wird durch Erhitzen mit sehr conc. wässriger *Kalilauge*, oder mit weingeistigem Kali zu narcotinsaurem Kali. WÖHLER. — Mit überschüssigem *Kalihydrat* auf 200 bis 220° erhitzt, lässt es Methylamin oder Trimethylamin übergehen. WERTHEIM. Ausserdem entsteht eine ölige Basis, bei viel höherer Temperatur als Trimethylamin siedend. HOFMANN. (*Ann. Pharm.* 75, 367). Auch Pyrrol findet sich unter den Zersetzungsproducten. GR. WILLIAMS (*Chem. Gaz.* 1858, 381). — WERTHEIM hält das Trimethylamin für das isomere Propylamin, nach MATTHIESSEN u. FORSTER's Versuchen (über das Verhalten des Narcotins zu Hydriodsäure) dürfte es ohne Zweifel für ersteres erklärt werden, wie HOFMANN (*Ann. Pharm.* 79, 29) bereits vermuthete. Vergl. auch VII, 1072. — 12. Durch *salpetersaures Quecksilberoxyd-Oxydul* wird Narcotin gelb, dann braun gefärbt. LASSAIGNE (*Ann. Chim. Phys.* 45, 435).

13. Beim Erhitzen von salzsaurem Narcotin mit überschüssigem *Zweifach-Chlorplatin* werden (unter Bildung von Einfach-Chlorplatin) Kohlensäure, Cotarnin und Opiansäure, als Zersetzungsproduct der Opiansäure auch Hemipinsäure erzeugt. Bei mög-

lichst kleinem Ueberschuss an Zweifach-Chlorplatin bildet sich Narcogenin. BLYTH. Formeln für die Zersetzung vergl. oben, nach welchen indess das Auftreten der Kohlensäure noch zu erklären bleibt.

14. Narcotin reducirt *rothes Blutlaugensalz* in alkalischer Lösung nicht. KIEFFER. (*Ann. Pharm.* 103, 277). — 15. Es wird durch halbstündiges Erhitzen mit absolutem Weingeist und *Iodvinafer* auf 100° nicht zerlegt, aber theilweis in hydriodsaures Salz verwandelt. HOW.

Verbindungen. — *Mit Wasser.* — Narcotin löst sich nicht in kaltem, nicht oder nur sehr wenig in kochendem Wasser. SERTUERNER. DUFLOS. Durch Ausziehen von Opium mit Aether dargestelltes (säurehaltiges) Narcotin löst sich in 25000 Th. Wasser von 20°, in 7000 Th. kochendem Wasser, säurefreies Narcotin (durch Auflösen des ersteren in Salzsäure, Ausfällen mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus Weingeist) löst sich in 1500 Th. Wasser von 20°, in 600 Th. kochendem Wasser. BRANDES.

Mit Säuren. — Narcotin löst sich leicht in Säuren, indem es sich mit denselben zu sauer reagirenden Salzen vereinigt. DEROSNE. SERTUERNER. Die Salze sind meistens unkrystallisirbar und schmecken bitterer als die Morphiumsalze, diejenigen mit schwachen Säuren werden durch viel Wasser, diejenigen mit flüchtigen Säuren theilweis auch beim Abdampfen unter Ausscheidung von Narcotin zerlegt. DEROSNE. SERTUERNER. DUFLOS. Es löst sich sehr wenig in verdünnten Säuren. MERCK. Aus den Lösungen der Narcotinsalze fällen reine, einfach- und zweifach-kohlensaure Alkalien Narcotin als weisses, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlösliches Pulver, DEROSNE, SERTÜRNER, bei 250facher Vergrösserung in verzweigten Krystallen erscheinend. ANDERSON. Zweifach-kohlensaure Alkalien fällen das meiste, aber nicht alles Narcotin. DUFLOS. Anwesenheit von Tartersäure verhindert die Fällung der Narcotinsalze durch zweifach-kohlensaure Alkalien nicht. OPPERMANN (*Ann. Pharm.* 58, 48). Phosphorsaures Natron fällt weisses, in Salzsäure leicht lösliches Pulver. v. PLANTA. Narcotin vermag Kupfervitriol nicht zu zerlegen. DE VRY. — In den Lösungen der Narcotinsalze erzeugt Iodtinctur kermesbraune Fällung, v. PLANTA, Chlorwasser schwach gelbe Färbung, Chlorkalk weissen käsigen Niederschlag, in überschüssiger Säure mit blassgelber Farbe löslich, Bromwasser weisse Trübung, beim Umrühren ohne Färbung verschwindend, DUFLOS, Bromtinctur gelben Niederschlag. MERCK. Sie zeigen gegen salpetersäurehaltiges Vitriolöl das Verhalten des Narcotins (VII, 1074) und werden durch Bleiessig gefällt. NEES v. ESENBECK. Sie verändern weder Brom-, Iodkalium (vergl. unten), noch iodsaures, bromsaures und chlorsaures Kali, auch nicht salzsaures Zinnoxyd, salpetersaures Quecksilberoxyd, Quecksilberoxydul oder Silberoxyd. MERCK. DUFLOS. Sie zeigen mit Anderthalb-Chloreisen keine blaue Färbung. — Die Narcotinsalze lösen sich in Wasser, Weingeist und Aether.

Durch Behandeln von in Wasser vertheiltem Narcotin mit *Kohlensäure* wird kein kohlensaures Salz erhalten, auch nicht durch Fällen seiner Salze mit kohlensauren Alkalien. HOW (*Ann. Pharm.* 100, 375; *Lieb. Kopp* 1854, 518).

Phosphorsaures Narcotin. — Terpenthinartige Masse mit Krystallen. BRANDES.

Schwefelsaures Narcotin. — 100 Th. Narcotin neutralisiren 12,5 Th. Vitriolöl. ROBIQUET. Das nicht krystallisirbare schwefelsaure Narcotin hält 11,7 Proc. Schwefelsäure. BRANDES.

Hydriod-Narcotin. — Erhitzt man feingepulvertes Narcotin mit absolutem Weingeist und Iodvinafer im zugeschmolzenen Rohr eine Stunde auf 100°, so scheiden sich beim Erkalten der Lösung Narcotinkrystalle aus. Die von diesen abgegossene Flüssigkeit, nach dem Abdestilliren des Weingeists und Iodvinafers verdunstet, gibt an heisses Wasser Hydriod-Narcotin ab, während wenig Narcotin zurückbleibt. — Scheidet sich bei freiwilligem oder bei 100° vorgenommenem Verdunsten als Oel aus seinen Lösungen, das auch aus Weingeist und Aether nicht krystallisirt. Wird durch aufeinanderfolgendes Behandeln mit salpetersaurem Silber und Salzsäure zu salzsaurem Narcotin. How. — Aus salzsaurem Narcotin fällt Iodkalium weisses dichtes Pulver, das sich nach einiger Zeit in Tropfen absetzt. v. Planta. Narcotin wird durch Zweifach-Iodkalium auch aus sehr verdünnten Lösungen gelbweiss, bleibend amorph gefällt. Delffs (*N. Jahrb. Pharm.* 2, 31). Wagner (*Dingl.* 161, 40).

Salzsaures Narcotin. — 100 Th. Narcotin, bei 100° mit trocknem Salzsäuregas behandelt, nehmen Salzsäure auf, nach dem Verdrängen der überschüssigen Säure durch trockne Luft 9,52 Th. betragend. Liebig. Bei Mittelwärme mit Salzsäuregas behandeltes Narcotin hält im Vacuum neben Aetzkali 13,65 Proc. Salzsäure zurück, von der beim Erhitzen im Luftstrom ein Theil fortgeht, so dass bei 100 oder 115° noch 8,86 Proc. zurückbleiben. (1 At.; Rechnung für $C^{44}NH^{23}O^{14}$ = 8,83 Proc. HCl). Der Rückstand löst sich in Wasser, reagirt sauer und schmilzt beim Erhitzen auf 130° unter Färbung. Regnault. — Die Lösung von Narcotin in wässriger Salzsäure lässt beim Abdampfen durchsichtiges, leicht in Wasser lösliches Gummi, dass auch bei wiederholtem Auflösen in Wasser und Abdampfen die Salzsäure und damit seine Löslichkeit in Wasser und saure Reaction behält. Geiger. — Die syrupsdicke Lösung erstarrt im Trockenofen zur strahligen Masse, nach dem Austrocknen hart und halbdurchsichtig, die nach dem Trocknen bei 110° 8,21 Proc. HCl (aus Weingeist krystallisirt 8,02 Proc., Regnault) hält. Robiquet (Rechnung $C^{44}NH^{23}O^{14}$,HCl = 8,11 Proc. HCl).

Mit *Fluorkieselalkohol* (VII, 864) erzeugt Narcotin keinen Niederschlag. Knop. — Durch *Phosphormolybdänsäure* (VI, 526) wird Narcotin bräunlichgelb, flockig, Sonnenschein, durch *Phosphorantimonsäure* (VII, 216) wird es gelblichweiss, flockig gefällt. Schulze. — Mit *Chlorcadmium* bildet salzsaures Narcotin eine halbkrystallische, wenig lösliche Masse. Gellatly. (*N. Edinb. Phil. J.* 4, 94; *Chem. Centr.* 1856, 606).

Iodquecksilberkalium fällt aus salzsaurem Narcotin gelblichweisses, in Salzsäure unlösliches Pulver. v. Planta. Der weisse Niederschlag (und der durch *Bromquecksilberkalium* erzeugte) hält auf 1 At. Narcotin 2 At. Quecksilber und 3 At. Iod oder Brom; er löst sich kaum in kaltem Wasser, aber in heissem Wasser und in Weingeist. Groves (*Quart. J. Chem. Soc.* 11, 97).

Chlorquecksilber-salzsaures Narcotin. — Bereits von Caillot (*Ann. Chim. Phys* 42, 265) bemerkt. — Aus weingeistigem salzsauren

Narcotin fällt Einfach-Chlorquecksilber weissen Niederschlag, der getrocknet, in einem kalten Gemenge von 2 Maass Weingeist und 1 Maass rauchender Salzsäure gelöst und mit Wasser bis zur Trübung vermischt, in kleinen weissen Krystallen anschiesst. HINTERBERGER (*Wien. Acad. Ber.* 7, 432; *Ann. Pharm.* 82, 311; *J. pr. Chem.* 56, 144). Löst sich nicht merklich in Salzsäure und in Salmiak. v. PLANTA.

		a.				b.		HINTERBERGER. Bei 100°.
44	C	264	45,13	42	C	252	44,15	43,64
	N	14	2,39		N	14	2,44	
24	H	24	4,12	22	H	22	3,86	3,90
14	O	112	19,14	14	O	112	19,62	
2	Cl	71	12,13	2	Cl	71	12,41	
	Hg	100	17,09		Hg	100	17,52	18,02
		585	100,00			571	100,00	

$C^{44}NH^{23}O^{14},HCl,HgCl$ $C^{42}NH^{21}O^{14},HCl,HgCl$

a nach MATTHIESSEN u. FOSTER's Formel für Narcotin, b nach HINTERBERGER, welcher ein besonderes Narcotin (vom gemeinen Narcotin durch Mindergehalt von 2 At. C und H verschieden) in der Verbindung annimmt. Vergl. oben.

Aus *salzsaurem Chlorgold* fällt salzsaures Narcotin gelbweissen Niederschlag, der sich nach einiger Zeit grün färbt, ohne Färbung oder Reduction in Säuren löslich. DUFLOS. Der dichte, röthlich-gelbe Niederschlag löst sich nicht merklich in Salzsäure. v. PLANTA.

Chlorplatin-salzsaures Narcotin. — Man fügt zu kaltem verdünnten salzsauren Narcotin genau die zur Fällung nöthige Menge Zweifach-Chlorplatin, sammelt, presst und zerreibt den Niederschlag und wäscht ihn mit sehr wenig kaltem Wasser. Längeres Waschen oder Erhitzen mit Wasser würde theilweise Zerlegung, Bildung von Cotarnin und Opiansäure bewirken, welches erstere als Platindoppelsalz beigemengt bleibt. BLYTH. — Gelbe Flocken oder gelber krystallischer Niederschlag.

Löst sich in sehr viel heissem Wasser, die Lösung wird bei mehrstündigem Kochen braun und scheidet bald darauf alles Platin mit wenig organischer Substanz als schwarzen Niederschlag ab, worauf Ammoniak aus dem Filtrat dem Narcotin ähnlichen Niederschlag fällt. ANDERSON (*Ann. Pharm.* 96, 204). Zersetzung mit überschüssigem Zweifach-Chlorplatin VII, 1075.

		a.				b.		BLYTH. Mittel.	WERTHEIM. Mittel. a.	WERTHEIM. Mittel. b.
44	C	264	42,61	46	C	276	43,57	43,64	42,54	43,17
	N	14	2,26		N	14	2,21			
24	H	24	3,87	26	H	26	4,10	4,23	4,07	4,15
14	O	112	18,08	14	O	112	17,69			
3	Cl	106,5	17,19	3	Cl	106,5	16,81			
	Pt	99	15,99		Pt	99	15,62	15,80	15,95	15,72
		619,5	100,00			633,5	100,00			

$C^{44}NH^{23}O^{14},HCl,PtCl^2$ $C^{46}NH^{25}O^{14},HCl,PtCl^2$

b ist WERTHEIM's Aethylnarcotin. — Hält 14,58 Proc. Platin, LIEBIG, 15,89 Proc. REGNAULT, 15,88 Proc. HOW.

Zweifach-Chloriridnatrium fällt aus salzsaurem Narcotin ockergelbes, in Salzsäure lösliches Pulver. v. PLANTA.

Schwefelcyan-Narcotin. — Essigsaures Narcotin wird durch Schwefelcyankalium nicht gefällt, ARTUS (*J. pr. Chem.* 8, 513); es wird aus neutraler Lösung flockig gefällt. O. HENRY (*J. Pharm.* 24, 194). Der aus salzsaurem Narcotin gefällte Niederschlag ist weiss, ins Röthliche und vereinigt sich zu röthlichen Tropfen. v. PLANTA. Erscheint auch bei 250facher Vergrösserung als amorphes Pulver. ANDERSON (*N. J. Pharm.* 13, 443). Löst sich in heissem Weingeist. HENRY.

Essigsaures Narcotin. — Narcotin löst sich leicht in conc. Essigsäure, nicht in verdünnter oder in essigsäurehaltigem Wasser. Conc. Essigsäure mit Narcotin gesättigt und im Vacuum neben Vitriolöl und Kalk verdunstet, zeigt nach einigen Tagen Krystallisationspunkte, nach einem Monat ist ein grosser Theil des Salzes angeschossen. Die Mutterlauge ist dick und kann zu Fäden ausgezogen werden, beide lösen sich in wenig Wasser, aber bald darauf zerfällt die Lösung in saures Salz, welches gelöst bleibt, und zarte Krystalle, entweder von Narcotin oder einem basischen Salze. BERZELIUS (*Pogg.* 28, 441). — Die Lösung von Narcotin in conc. Essigsäure trübt sich beim Erhitzen, PELLETIER, noch bevor Essigsäure verflüchtigt wird durch Ausscheidung von Narcotin. ROBIQUET. Sie wird durch Wasser gefällt. HENRY. Sie lässt beim Verdunsten unter Verlust von Essigsäure weissen körnigen Rückstand, aus dem Wasser wenig essigsaures Narcotin zieht, welches bei nochmaligem Abdampfen den Rest der Essigsäure verliert. GEIGER. — Narcotin bildet mit 18 Th. in wenig Wasser gelöstem, essigsauren Kali eine Lösung, die durch mehr Wasser gefällt wird. HENRY.

Narcotin löst sich beim Erhitzen mit 5 Th. zweifach-tartersaurem Ammoniak und 144 Th. Wasser, ohne beim Erkalten oder Verdünnen mit Wasser niederzufallen. Die in gleicher Weise mit Weinstein und Wasser dargestellte Lösung scheidet beim Erkalten Narcotin und Weinstein aus. HENRY.

Aus salzsaurem Narcotin fällt *Pikrinsäure* dichtes, schwefelgelbes Pulver. v. PLANTA. Aetherisches Narcotin fällt weingeistige Pikrinsäure nicht. KEMP (*Repert.* 71, 164). — Die Narcotinsalze werden durch *Gerbsäure* oder Gallustinctur, nicht durch Gallussäure gefällt. O. HENRY (*J. Pharm.* 21, 212). Vergl. IV, 152. In verdünntem salzsauren Narcotin erzeugt Gallustinctur Trübung, die durch einen Tropfen Salzsäure zum dichten Niederschlag wird, nicht merklich löslich in mehr Salzsäure. v. PLANTA.

Narcotin löst sich etwas reichlicher in kochender *Kalilauge* als in kochendem Wasser. BRANDES. Es löst sich weder in wässrigem *Ammoniak*, noch in Kalilauge. MERCK. GEIGER.

Löst sich in 100 Th. kaltem, 24 Th. kochendem *Weingeist*, durch Wasser fällbar. DEROSNE. Löst sich in 120 Th. Weingeist von 96 Proc., MERCK, in 100 Th. kaltem, 20 Th. kochendem Weingeist von 85 Proc. DUFLOS. — Löst sich in 126 Th. kaltem, 48 Th. kochendem *Aether* von 0,735 spec. Gew., DUFLOS, in 40 Th. kochendem Aether von 0,725 spec. Gew., beim Erkalten

soweit herauskrystallisirend, dass 1 Th. Narcotin in 100 Th. Aether gelöst bleibt. GEIGER.

Löst sich in 2,69 Th. *Chloroform*, M. PETTENKOFER (*N. Jahrb. Pharm.* 10, 270), in 60 Th. *Essigvinester*, durch Kali, nicht durch Wasser fällbar. HENRY. — Löst sich schon in kaltem *Kreosot*, REICHENBACH, und krystallisirt aus seiner Lösung in erwärmten flüchtigen Oelen beim Erkalten. DEROSNE. Es löst sich in 400 Th. *Olivenöl*. PETTENKOFER. — Es löst sich reichlicher in wässrigem Pikrotoxin (VII, 430) als in reinem Wasser. PELLETIER u. COUERBE.

Opianin.

HINTERBERGER. *Wien. Acad. Ber.* 6, 109; *Ann. Pharm.* 77, 207; *J. pr. Chem.* 53, 431. — *Wien. Acad. Ber.* 7, 432; *Ann. Pharm.* 82, 319; *J. pr. Chem.* 56, 151.

Findet sich zuweilen im ägyptischen Opium. — Wird dieses behufs Darstellung von Morphin mit Wasser erschöpft, so fällt Ammoniak ein Gemenge von Morphin und Opianin. Man wäscht den Niederschlag mit Wasser und Weingeist, trocknet, löst ihn in Weingeist und entfärbt mit Thierkohle, wo beim Krystallisiren die Opianinkrystalle zuerst anschiessen.

Eigenschaften. Farblose, durchsichtige, gut ausgebildete Krystalle des zweigliedrigen Systems. Fig. 53 ohne i und t. Die Krystalle nadelförmig oder durch Vorherrschen von t tafelförmig. Die Octaëderflächen sind entweder nur hemiedrisch, oder, wenn vollzählig, grösser als die übrigen. m : u = 116° 4,5′; u : u′ oben = 127° 51′, *a*: u = 155° 12′; *a*:p = 114° 48′; *a* : *a* über u = 130° 24′; y : y über m 87° 8′; y : y über p = 92° 52′. Untergeordnet noch 3 Säulen, deren erste zwischen y und m mit y Winkel von 175° 0′ bildet, die zweite ebenfalls zwischen y und m macht mit y 155° 12′, die dritte zwischen p und y macht mit m 96° 50′, mit p 173° 10′. Die Oberfläche grösstentheils eben, die Säulenflächen, zuweilen auch m, senkrecht gestreift. Spaltbar parallel m vollkommen, parallel t unvollkommen. Bruch muschelig. Demantartiger Glasglanz. SCHABUS (*Bestimm.* Pag. 76).

Geruchlos. Schmeckt in weingeistiger Lösung stark und anhaltend bitter. Reagirt stark alkalisch. Wirkt narcotisch, dem Morphin ähnlich. — Unveränderlich bei 100°.

		Berechnung nach HINTERBERGER.		HINTERBERGER.
66	C	396	63,06	62,99
2	N	28	4,45	4,26
36	H	36	5,73	5,70
21	O	168	27,76	27,05
$C^{66}N^2H^{36}O^{21}$		628	100,00	100,00

Beim Verbrennen mit Natronkalk fand HINTERBERGER weniger (2,22 Proc.) Stickstoff, weshalb er dem Opianin früher die Formel $C^{66}NH^{36}O^{23}$ beilegte. Den so gefundenen Stickstoffgehalt hält ANDERSON (*Ann. Pharm.* 98, 50) für richtiger und berechnet die mit demselben übereinstimmende Formel $C^{66}NH^{37}O^{22}$, die Opianin als durch Vereinigung von 1 At. Cotarnin ($C^{26}NH^{13}O^6$) und 2 At. eines Körpers $C^{20}H^{12}O^8$ (ANDERSON's hypoth. Opianylwasserstoff) entstanden erscheinen lässt. Vergl. VII, 1072. — GERHARDT (*Traité* 4, 68) und WELTZIEN (*Verbind.* 567) bezweifeln die Verschiedenheit des Opianin's vom Narcotin.

Löst sich in *salpetersäurehaltigem Vitriolöl* mit blutrother Farbe, die beim Stehen lichtgelb wird. — Wird von *Vitriolöl* nicht zersetzt, von *Salpetersäure* mit gelber Farbe gelöst.

Löst sich nicht in *Wasser*.

Opianin vereinigt sich mit den *Säuren* zu Salzen, aus deren Lösung es durch Ammoniak und Alkalien in Flocken gefällt wird.

Chlorquecksilber-salzsaures Opianin. — Wird wie die entsprechende Narcotinverbindung (VII, 1077) erhalten. Krystallnadeln, die sich wenig in Wasser und Weingeist lösen.

			Hinterberger.
66 C	396	49,50	49,14
2 N	28	3,50	
37 H	37	4,63	4,61
21 O	168	21,00	
Hg	100	12,50	12,28
2 Cl	71	8,87	9,31
$C^{66}N^2H^{36}O^{21}$,HCl,HgCl	800	100,00	

Mit *Zweifach-Chlorplatin* liefert salzsaures Opianin eine durch überschüssiges Chlorplatin zerlegbare Verbindung.

Opianin löst sich sehr wenig in kochendem *Weingeist*, beim Erkalten vollständig krystallisirend.

Narcotinsäure.

Wöhler. *Ann. Pharm.* 50, 25.

Zuerst von Couerbe (*Ann. Chim. Phys.* 59, 167) bemerkt.

Entsteht beim Erhitzen von Narcotin mit conc. Kalilauge, wie es scheint durch Aufnahme von Wasser.

Erhitzt man Narcotin mit sehr conc. Kalilauge unter öfterem Umschütteln längere Zeit bis zum Kochen, so fallen Oeltropfen von narcotinsaurem Kali zu Boden, die auch nach dem Erkalten flüssig bleiben und in Farbe und Consistenz dem Terpenthin gleichen. Dabei entwickelt sich kein Ammoniak. — Die Oeltropfen sind nach dem Abgiessen der Lauge in Wasser leicht löslich. Die gelbe, bittere Lösung trübt sich beim Erhitzen und setzt Krystallnadeln von unverändertem Narcotin ab, in welches die Narcotinsäure bei längerem Kochen der stark verdünnten Lösung fast vollständig zurückverwandelt wird, während freies Kali und ein gelb färbendes, wohl unwesentliches Zersetzungsproduct gelöst bleiben.

Lässt man narcotinsaures Kali von der Lauge befreit für sich stehen, so wird es nach einigen Tagen durch Abscheidung von Narcotin undurchsichtig und krystallisch und ist nur noch theilweis in Wasser löslich.

Das narcotinsaure Kali löst sich sehr leicht mit gelber Farbe in Weingeist, bleibt in dieser Lösung auch nach Monaten unverändert und wird beim Abdampfen als weiche amorphe, völlig in Wasser lösliche Masse wieder erhalten. Mit Wasser gemischt scheidet die weingeistige Lösung allmählich Narcotinkrystalle ab, die beim Erhitzen sogleich entstehen. Weingeistiges narcotinsaures Kali wird auch durch Auflösen von Narcotin in weingeistigem Kali erhalten.

Aus der weingeistigen Lösung fällt Salzsäure Chlorkalium, während salzsaures Narcotin gelöst bleibt, nach dem Verdünnen mit Wasser durch Ammoniak fällbar. — Mischt man zur weingeistigen Lösung überschüssige Essigsäure, so fällt Ammoniak anfangs nichts, aber nach kurzer Zeit Narcotinkrystalle, welche sich auch aus der mit ungenügender Essigsäure vermischten und noch alkalischen Lösung bald abscheiden. — Durch Einleiten von Kohlensäure in die weingeistige Lösung wird allmählich eine Gallerte mit vielen Krystallprismen gebildet, die nach dem Abfiltriren und Waschen mit Weingeist durch kaltes Wasser in zweifach-kohlensaures Kali und Narcotin zerlegt wird. Aus dem noch viel narcotinsaures Kali haltenden Filtrat scheiden sich allmählich neben viel Narcotinkrystallen feine weisse Warzen, die sich schwieriger in Aether lösen, aber bei dem Versuche, sie zu isoliren, zu Narcotin werden.

Die wässrige Lösung des narcotinsauren Kalis fällt Baryt- und Kalksalze nicht. Sie entwickelt mit Salmiak Ammoniak und scheidet Narcotin ab. Sie erzeugt mit Bleizucker blassgelblichen (wohl eigentlich farblosen) Niederschlag,

der nicht gereinigt 37,9 Proc. Bleioxyd hält und nach dem Auswaschen an verdünnte Schwefelsäure schwefelsaures Narcotin abgibt. Er löst sich in Weingeist bis auf etwas kohlensaures Bleioxyd; wird aus der Lösung das Blei durch Hydrothion gefällt, so liefert das gelbe Filtrat beim Verdunsten Krystalle von Narcotin und kleinere weisse Krystallwarzen, die durch Alkalien und Säuren zu Narcotin werden.

Narcotinsaures Kali gibt mit salpetersaurem Silberoxyd blassgelben Niederschlag, der sich leicht in Wasser löst und in verdünnten Lösungen nicht erscheint. Seine wässrige Lösung färbt sich bald dunkel, dann schwarz und bedeckt beim Erhitzen das Glas sogleich mit schwärzlich-kupferfarbenem Metallspiegel unter gleichzeitiger Abscheidung von Narcotinkrystallen.

Sulfonarcotid.

$C^{46}NH^{24}SO^{16}$ oder $C^{44}NH^{22}SO^{16}$.

Laurent u. Gerhardt. *N. J. Pharm.* 14, 303; *N. Ann. Chim. Phys.* 24, 114; *J. pr. Chem.* 45, 371; Ausz. *Compt. rend.* 27, 80; *Ann. Pharm.* 68, 360.

Zuerst von Duflos (*Schw.* 61, 217) bemerkt. — Mit Wasser befeuchtetes Narcotin löst sich beim Erhitzen mit wenig überschüssiger Schwefelsäure, wird bei stärkerem Erhitzen dunkelgrün und verdickt sich, ohne Gas zu entwickeln. Verdünnt man mit Wasser und kocht, so scheidet die entstehende Lösung beim Erkalten Sulfonarcotid als dunkelgrünes Pulver ab, mit kaltem Wasser zu waschen.

	a.			b.		Laurent u. Gerhardt.
44 C	264	59,45	46 C	276	60,26	59,1
N	14	3,15	N	14	3,06	
22 H	22	4,95	24 H	24	5,24	5,3
16 O	128	28,83	16 O	128	27,95	
S	16	3,62	S	16	3,49	3,6
$C^{24}NH^{22}SO^{16}$	444	100,00	$C^{46}NH^{24}SO^{16}$	458	100,00	

Laurent u. Gerhardt verdoppeln die Formel b. — Sulfonarcotid ist schwefelsaures Narcotin minus 2 At. Wasser.

Lässt beim *Erhitzen* auf Platinblech viel schwer verbrennliche Kohle. — Entwickelt bei der trocknen Destillation Wasser und stinkendes Oel. — Bildet beim Kochen mit *Salpetersäure* Schwefelsäure und gelbe, in Ammoniak lösliche Materie. — Wird durch *Ammoniak* nicht verändert. — Löst sich in *Kalilauge* mit brauner Farbe, durch Säuren in grünen Flocken fällbar.

Löst sich in *Weingeist*, der es nicht in Krystallen absetzt.

Narcogenin.

$C^{68}N^{2}H^{36}O^{20} = C^{44}NH^{23}O^{14},C^{24}NH^{13}O^{6}$.

Blyth. *Ann. Pharm.* 54, 44; *Mem. Chem. Soc.* 2, 163.

Wird zuweilen als Platindoppelsalz bei Darstellung von Cotarnin (VII, 1066) neben diesem erhalten, besonders wenn man einen möglichst kleinen Ueberschuss von Zweifach-Chlorplatin anwendet. — Lässt sich nicht für sich erhalten, da es bei der Abscheidung aus dem Platindoppelsalze in Narcotin und Cotarnin zerfällt. Blyth,

welcher dem Narcogenin die Formel $C^{36}NH^{19}O^{10}$ ertheilt, sieht in diesem Zerfallen einen unter gleichzeitiger Bildung von Einfach-Chlorplatin vor sich gehenden Oxydationsprocess [Blyth's Formel: $2(C^{36}NH^{19}O^{10}) + 2O = C^{26}NH^{13}O^{6}$ (Cotarnin nach Blyth) $+ C^{46}NH^{15}O^{14} + CO^{2}$] während Laurent (*N. Ann. Chim. Phys.* 19, 370) und Andere Chlorplatin-salzsaures Narcogenin als ein Narcotin und Cotarnin enthaltendes Doppelsalz betrachten.

Zweifach-Chlorplatin-salzsaures Narcogenin. — Hellpomeranzengelbe, lange Nadeln. Wird durch Ammoniak blasser und zerfällt in der Wärme völlig in sich ausscheidendes Narcotin und in Cotarnin, welches in dem dunkelrothen Filtrat neben Einfach-Chlorplatin gelöst bleibt. Aus letzterem scheidet sich beim Abkühlen wenig schmutzigweisser Niederschlag, wohl von Magnus' Salz (III, 741). — Wird durch Kochen mit viel überschüssigem Zweifach-Chlorplatin unter Entwicklung von Kohlensäure zu Cotarnin, während Opiansäure oder Hemipinsäure in der Mutterlauge bleiben.

a.			b.			Blyth. Mittel.
68 C	408	39,04	36 C	216	40,33	40,62
2 N	28	2,68	N	14	2,62	
38 H	38	3,64	20 H	20	3,73	4,11
20 O	160	15,31	10 O	80	14,95	
2 Pt	198	18,94	Pt	99	18,48	18,15
6 Cl	213	20,39	3 Cl	106,5	19,89	
	1045	100,00		535,5	100,00	
$C^{68}N^{2}H^{36}O^{20},2HCl,2PtCl^{2}$			$C^{36}NH^{19}O^{10},HCl,PtCl^{2}$			

Blyth gibt die Formel b. Wertheim's Formel vergl. *Ann. Pharm.* 70, 71.

Anhang zum Cotarnin und Narcotin.

Humopinsäure.

Wöhler. *Ann. Pharm.* 50, 21.

Man erhitzt Narcotin in einer ins Oelbad eingesetzten Platinschale, bis es bei 220° sich heftig aufbläht und unter Ammoniakentwicklung zur blasigen Masse erstarrt. Diese gibt an Salzsäure eine besondere Basis (VII, 1072) ab, während Humopinsäure zurückbleibt, die man in Kalilauge löst, mit Salzsäure fällt, wäscht, trocknet, durch Auflösen in kochendem Weingeist von einer kleinen Menge beigemengter schwarzbrauner Substanz trennt und mit Wasser ausfällt.

Dunkelbraune amorphe Masse, frisch gefällt dem Eisenoxydhydrat gleichend. Hält nach dem Trocknen bei 120° im Mittel 64,20 Proc C, 5,14 H und 30,66 O. Wöhler gibt die Formeln $C^{48}H^{23}O^{17}$ oder $C^{40}H^{19}O^{14}$.

Schmilzt beim *Erhitzen*, verbrennt mit leuchtender Flamme und Opiumgeruch. — Wird bei längerem *Kochen* mit *Wasser* in Ammoniak unlöslich, und löst sich dann selbst in Kalilauge und Weingeist schwierig unter Zurücklassung eines schwarzbraunen Körpers, der wohl Humin ist.

Löst sich nicht in *Wasser* und in verdünnten *Säuren*. — Löst sich in *Alkalien* mit tief safrangelber Farbe, die Lösungen fällen *Baryt*- und *Bleisalze* gallertartig, dunkelbraun. — Löst sich in *Weingeist*, durch Wasser fällbar.

Stammkern $C^{26}H^{24}$; *Sauerstoffkern* $C^{26}H^{12}O^{12}$.

Capsulaescinsäure.

$$C^{26}H^{12}O^{16} = C^{26}H^{12}O^{12},O^4?$$

ROCHLEDER. *Wien. Acad. Ber.* 40, 37.

Findet sich in den Kapseln der reifen Früchte von *Aesculus Hippocastanum*.

Krystalle, die unzersetzt sublimiren. Isomer mit Triacetylgallussäure, verhält sich wie diese gegen Eisenoxydsalze und röthet Aetzkalilösung ebenso.

Stammkern $C^{26}H^{26}$; *Sauerstoffkern* $C^{26}H^{24}O^2$.

Oel aus Cajeputöl.

$$C^{26}H^{24}O^2.$$

M. SCHMIDL. *Edinb. Soc. Transact.* 22, 6, 360; *Krit. Zeitschr.* 4, 403.

Wird der bei 175° siedende Theil des Cajeputöls (VII, 311) als Dampf über rothglühenden Natronkalk geleitet, so erhält man ein gelbes Oel, von verändertem Geruch, dessen bei 180 bis 185° siedendem Antheil die Formel $C^{26}H^{24}O^2$ zukommt.

			SCHMIDL. Mittel.
26 C	156	79,59	79,90
24 H	24	12,24	12,18
2 O	16	8,17	8,02
$C^{26}H^{24}O^2$	196	100,00	100,00

Convolvulinolsäure.

$$C^{26}H^{24}O^6 = C^{26}H^{24}O^2,O^4.$$

W MAYER. *Ann. Pharm.* 83, 132; ferner 95, 164; Anzeige der Resultate 92, 125.

Rhodeoretinolsäure, soweit MAYER's erste Arbeit von Salzen handelt. Dagegen ist MAYER's freie Rhodeoretinolsäure (*Ann. Pharm.* 83, 133) einerlei mit seinem späteren Convolvulinol.

Bildung u. Darstellung. Vergl. VII, 1086 unten. Man stellt durch Auflösen von Convolvulinol in Barytwasser (wässrigem Ammoniak oder Kalilauge) convolvulinolsauren Baryt dar und zerlegt diesen durch Salzsäure.

Eigenschaften. Dem Convolvulinol ähnliche Krystallmasse, die bei 42 bis 42,5° schmilzt, bei 36° erstarrt und stark sauer reagirt.

			MAYER.
26 C	156	68,42	68,53
24 H	24	10,53	10,76
6 O	48	21,15	20,71
$C^{26}H^{24}O^6$	228	100,00	100,00

Wird durch *Salpetersäure* unter heftiger Einwirkung in Ipom–

säure (VII, 446) und Oxalsäure verwandelt. $C^{26}H^{24}O^{6} + 6NO^{5},HO = C^{20}H^{18}O^{8} + 3C^{2}HO^{4} + 9HO$.

Verbindungen. Convolvulinolsäure bildet mit den *Basen* Salze, die auch durch Einwirkung von reinen oder kohlensauren Alkalien oder alkalischen Erden auf Convolvulinol erhalten werden. Diese sind $C^{26}H^{23}MO^{6}$, früher nach MAYER $C^{36}H^{33}MO^{10}$. Die Salze der Alkalien sind leicht löslich in Wasser und Weingeist, schwieriger die der alkalischen Erden.

Convolvulinolsaurer Baryt. — Man giesst heisses weingeistiges Convolvulinol (oder weingeistige Convolvulinolsäure) in erwärmtes überschüssiges Barytwasser, kocht einige Minuten, filtrirt kochend und krystallisirt die beim Erkalten ausgeschiedenen Nadeln aus wässrigem Weingeist um. — Feine, sternförmig vereinigte, farblose Nadeln, ohne Wasserverlust zum Oel schmelzbar. — Löst sich leichter in Wasser und Weingeist als jalappinolsaurer Baryt.

	Bei 100°.		MAYER.
26 C	156	51,23	51,15
24 H	24	7,91	8,25
6 O	48	15,74	15,42
BaO	76,5	25,12	25,18
$C^{26}H^{23}BaO^{6} + HO$	304,5	100,00	100,00

Früher untersuchte MAYER mit freier Convolvulinolsäure gemengtes Barytsalz.

Convolvulinolsaures Bleioxyd. — Wird durch Fällen von convolvulinolsaurem Ammoniak mit Bleizucker als weisser Niederschlag erhalten, der über Vitriolöl zur gelblichen, hornartigen Masse eintrocknet. — Löst sich sehr wenig in Wasser, etwas leichter in Weingeist.

			MAYER. Mittel.
$C^{26}H^{23}O^{5}$	219	66,16	
PbO	112	33,84	33,85
$C^{26}H^{23}PbO^{6}$	331	100,00	

Convolvulinolsaures Kupferoxyd. — Man fällt das wässrige Ammoniaksalz mit essigsaurem Kupferoxyd, dem wenig Essigsäure zugesetzt ist und trocknet den Niederschlag bei 100°. — Blaugrün, bei 110° zur klaren Flüssigkeit schmelzbar, die zur starkglänzenden, prächtig dunkelgrünen, amorphen Masse erstarrt. — Löst sich nicht in Wasser, kaum in Weingeist.

	Bei 100°.		MAYER.
26 C	156	58,21	58,26
24 H	24	8,93	8,98
6 O	48	17,96	18,23
CuO	39,6	14,90	14,53
$C^{26}H^{23}CuO^{6} + HO$	267,6	100,00	100,00

Früher untersuchte MAYER ohne Zusatz von Essigsäure gefälltes Salz, das mehr Kupferoxyd enthielt.

Convolvulinolsaures Silberoxyd. — Wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd in weissen Flocken erhalten, die sich leicht am Lichte schwärzen. — Löst sich nicht in Wasser, schwierig in Weingeist.

Convolvulinol.

$$C^{26}H^{25}O^{7} = C^{26}H^{24}O^{6},HO ?$$

G. A. Kayser. *Ann. Pharm.* 51, 97.
W. Mayer. *Ann. Pharm.* 83, 132; ferner 95, 164; Anzeige der Resultate 92, 125.

Rhodeoretinol. Rhodeoretinolsäure. Mayer unterschied das neutrale Convolvulinol früher nicht von der aus demselben entstehenden Convolvulinolsäure.

Bildung. Convolvulin und Convolvulinsäure zerfallen, wenn sie mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure längere Zeit oder bei erhöhter Temperatur in Berührung bleiben, in Zucker und Convolvulinol. Kayser. Dieselbe Spaltung erleidet Convolvulinsäure bei 35—40° in Berührung mit Emulsin. $C^{62}H^{52}O^{35} + 8HO = C^{26}H^{25}O^{7} + 3C^{12}H^{12}O^{12}$. Mayer.

Darstellung. Man versetzt mässig concentrirte wässrige Convolvulinsäure mit $^1/_2$ Maass rauchender Salzsäure, lässt 6 bis 8 Tage oder so lange stehen, bis das Gemenge zum Krystallbrei erstarrt ist, bringt diesen auf's Filter und reinigt ihn durch Waschen mit kaltem, Umschmelzen mit heissem Wasser und Umkrystallisiren aus Weingeist oder Aether. Mayer. Wird weniger rein durch Einleiten von Salzsäuregas in weingeistiges Convolvulin, Kayser, oder durch Kochen von wässriger Convolvulinsäure mit verdünnter Schwefelsäure, Mayer, in ersterem Falle als Oel erhalten.

Eigenschaften. Blendendweisse, sehr lange, dünne und biegsame Nadeln, die bei 38,5° bis 39° schmelzen und bei 36° krystallisch erstarren. Reagirt schwach sauer. Geruchlos, schmeckt kratzend, bitter. Entwickelt beim Schmelzen mit Wasser Geruch nach Johannisbrod. Mayer.

	Bei 100°.		Kayser.	Mayer. Mittel.
26 C	156	65,82	66,38	65,66
25 H	25	10,55	10,67	10,72
7 O	56	23,63	22,95	23,62
$C^{26}H^{25}O^{7}$	237	100,00	100,00	100,00

Früher nach Kayser $C^{30}H^{28}O^{8}$, nach Mayer $C^{26}H^{24}O^{10}$. Kayser untersuchte gefärbtes ölartiges Convolvulinol.

Zersetzungen. 1. Verflüchtigt sich beim *Erhitzen* auf Platinblech anscheinend unzersetzt mit kratzendem, zum Husten reizenden Geruch und lässt Kohle. 2. *Brennt* mit heller Flamme. — 3. Wird durch *Vitriolöl* erst gelblich, dann amaranthroth gefärbt, Mayer, wird nicht durch kaltes Vitriolöl verändert. Kayser. — 4. Geht in Berührung mit wässrigen *Alkalien* oder *alkalischen Erden* unter Verlust von 1 At. Wasser in Convolvulinolsäure über. Mayer. $C^{26}H^{25}O^{7} + BaO,HO = C^{26}H^{23}BaO^{6} + 3HO$. Wird nach Kayser durch kochende Kalilauge nicht verändert. — 5. Wird durch *Salpetersäure* in Ipomsäure (VII, 446) und Oxalsäure verwandelt. Mayer.

Verbindungen. Löst sich schwer in reinem, etwas leichter in säurehaltigem *Wasser* und krystallisirt bei langsamen Erkalten

sehr verdünnter Lösungen. — Löst sich in *Weingeist* sehr leicht, weniger in *Aether* und krystallisirt bei langsamen Verdunsten. MAYER.

Gepaarte Verbind. der Convolvulinolsäure oder des Convolvulinols.

Convolvulin.

$$C^{62}H^{50}O^{32} = C^{26}H^{20}O^{2},3C^{12}H^{10}O^{10}.$$

KAYSER (1844). *Ann. Pharm.* 51, 81.

W. MAYER. *Ann. Pharm.* 83, 121; Ausz. *J. pr. Chem.* 57, 454; *N. Ann. Chim. Phys.* 36, 495; *Chem. Gas.* 1853, 21. — *Ann. Pharm.* 92, 125; Ausführlich *Ann. Pharm.* 95, 161; Ausz. *J. pr. Chem.* 67, 267; *N. Ann. Chim. Phys.* 45, 194.

Vergl. VII, 774. *Rhodeoretin.* — Der in Aether unlösliche Hauptbestandtheil des Harzes der knolligen Jalappenwurzel von *Ipomaea Purga* (VIII, 60), verschieden von *Convolvulin* MARQUART's. — Ueber Darstellung von Jalappenharz vergl. WOLF (*Repert.* 29, 372), PLANCHE (*Bull. Pharm.* 6, 26), GEISELER (*N. Br. Arch.* 13, 221), NATIVELLE (*N. J. Pharm.* 1, 228), SOUBEIRAN (*N. J. Pharm.* 10, 195). Ueber Verfälschungen von Jalappenharz vergl. BLANCHE (*Ann. Pharm.* 16, 87), JAHN (*Ann. Pharm.* 28, 94), GOBLEY (*N. J. Pharm.* 3, 461), VEE u. POULENS (*N. J. Pharm.* 12, 119); über Unterscheidung vom Harz des Lärchenschwamms vergl. TROMMSDORFF (*N. Tr.* 25, 1, 203), vom Harz der Jalappenstengel HÄNLE (*Repert.* 48, 365). Ueber Löslichkeit in Weingeist vergl. FLÜCKIGER (*Pharm. Viertelj.* 11, 61). Vergl. über Jalappenharz ferner: CADET DE GASSICOURT (*Repert.* 6, 24; *J. Pharm.* 3, 495), MARTIUS (*Kastn. Arch.* 6, 382), MEYLINK (*Repert.* 32, 443), NEES v. ESENBECK u. MARQUART (*Ann. Pharm.* 10, 122), FUNCKE (*Br. Arch.* 20, 256), GERBER (*Br. Arch.* 21, 202). — BUCHNER u. HERBERGER (*Repert.* 37, 203) schrieben dem wirksamen Bestandtheil des Jalappenharzes basische Eigenschaften zu und bezeichneten ihn als *Jalappin*. Nach SANDROCK (*N. Br. Arch.* 64, 160) besteht der in Aether unlösliche Theil des Jalappenharzes aus 2 verschiedenen Harzen, von denen das eine (*Alphaharz*) durch weingeistigen Bleizucker fällbar, das andere (*Betaharz*) nicht fällbar ist und die durch Alkalien in seine, (SANDROCK's) Ipomsäure (fällbar durch Bleiessig aus dem neutralen Kalisalze) und Jalappasäure übergeführt werden. KAYSER's Rhodeoretin (Convolvulin des Handbuchs) ist nach SANDROCK ein Gemenge von Alpha- und Betaharz, BUCHNER u. HERBERGER's Jalappin einerlei mit Betaharz. Dagegen zeigte MAYER, dass SANDROCK's beide Harze und Säuren nicht wesentlich unterschieden von einander und einerlei mit Convolvulin und Convolvulinsäure sind.

Darstellung. Man erschöpft Jalappenwurzel mit kochendem Wasser, trocknet und pulvert sie und zieht das Pulver 3 Mal mit dem doppelten Gewicht Weingeist von 90 Proc. aus. Die vereinigten Tincturen werden mit Wasser bis zur beginnenden Trübung vermischt, dann mit Knochenkohle zwei Mal gekocht, filtrirt und verdunstet, wo gelbliches sprödes Harz bleibt. Dieses wird gepulvert, 4—5 Mal mit Aether ausgezogen, dann in möglichst wenig absolutem Weingeist 3 Mal gelöst und durch Aether wieder gefällt. MAYER. Aehnlich verfährt auch KAYSER, der aber nicht die Wurzel, sondern erst durch Weingeist von 80 Proc. gewonnenes Harz mit Wasser auskocht und das Auswaschen mit Aether, sowie die Fällung des weingeistigen Harzes mit Aether weniger oft vornimmt. — BUCHNER u. HERBERGER lösen zur Darstellung ihres Jalappins Jalappenharz in Weingeist, fällen mit Bleizucker und vermischen das Filtrat mit Ammoniak und Wasser. Auch lösen sie letzteren

Niederschlag nochmals in Weingeist, digeriren mit verdünnter Schwefelsäure, entfernen die Schwefelsäure mit Bleioxydhydrat, verdunsten und ziehen den Rückstand mit Weingeist aus.

Eigenschaften. Farblose, in dünnen Schichten durchsichtige Masse, bei 100° spröde und zum weissen Pulver zerreiblich. Bei geringem Wassergehalt schon unter 100° weich und zu perlglänzenden Fäden ausziehbar. MAYER. Erweicht bei 141°, schmilzt bei 150° ohne Wasserverlust zur klaren gelblichen Flüssigkeit. KAYSER. MAYER. Geruchlos, geschmacklos. Reagirt in Weingeist gelöst schwach sauer. Wirkt purgirend.

			KAYSER. Mittel.	MAYER. Mittel.
62 C	372	54,87	55,96	54,79
50 H	50	7,37	7,91	7,96
32 O	256	37,76	36,13	37,25
$C^{62}H^{50}O^{32}$	678	100,00	100,00	100,00

Nach KAYSER $C^{42}H^{35}O^{20}$, nach MAYER früher $C^{72}H^{60}O^{36}$. Vom Jalappin durch minus 3 At. $C^{2}H^{2}$ unterschieden. — Ueber die Formel des Convolvulins und seiner Abkömmlinge vergl. auch LAURENT (*Compt. rend.* 35, 379).

Zersetzungen. 1. Beginnt beim *Erhitzen* über 155° sich zu zersetzen; bräunt sich bei stärkerem Erhitzen auf Platinblech, *verbrennt* mit heller russender Flamme, brenzlichen und Geruch nach Caramel verbreitend, und lässt Glanzkohle. — 2. Löst sich beim Uebergiesen mit *Vitriolöl* nach etwa 10 Minuten mit schön carminrother, KAYSER, amaranthrother Farbe, MAYER, und scheidet nach einigen Stunden braunes Harz aus. Aus der rothen Lösung fällt Wasser braunes Oel, während Zucker gelöst bleibt. MAYER. 3. Zerfällt in weingeistiger Lösung beim Einleiten von *Salzsäuregas* und Hinstellen in Convolvulinol und Zucker, welches erstere Wasser aus der dunkel-rothgelben Lösung als Oel fällt. KAYSER. $C^{62}H^{50}O^{32} + 5HO = C^{26}H^{25}O^{7} + 3C^{12}H^{12}O^{12}$. MAYER. — 4. Löst sich in kalter concentrirter *Salpetersäure* unverändert und wird durch Ammoniak gefällt, in warmer verdünnter Salpetersäure unter Zersetzung. KAYSER. Wird durch concentrirte *Salpetersäure* unter heftiger Entwicklung von Stickoxydgas in Oxalsäure und Ipomsäure (VII, 446) verwandelt. MAYER. — 5. Convolvulin löst sich in wässrigen *Alcalien* und *alcalischen Erden* (unter Aufnahme von 3 At. Wasser als convolvulinsaures Salz, KAYSER, MAYER), dann durch Säuren nicht wieder fällbar. CADET DE GASSICOURT. TROMMSDORFF. Starkes wässriges Ammoniak äussert nach einigem Digeriren dieselbe Wirkung. KAYSER. Wässrige kohlensaure Alkalien lösen Convolvulin in der Kälte wenig, leichter beim Kochen, ebenfalls Convolvulinsäure erzeugend, KAYSER, deren Bildung aber langsam erfolgt, so dass nach halbstündigem Kochen Wasser noch Convolvulin fällt. MAYER. Auch nach längerem Kochen der Lösungen von Convolvulin in Kalilauge lässt sich durch Säuren oder Wasser bisweilen noch unverändertes Convolvulin fällen. SANDROCK.

Convolvulin löst sich sehr wenig in *Wasser*. MAYER. Es löst sich leicht in *Essigsäure*, BUCHNER u. HERBERGER u. A., in *Weingeist* nach allen Verhältnissen, nicht in *Aether*. Der in Aether unlösliche Theil des Jalappenharzes löst sich nicht in *flüchtigen* und *fetten Oelen*, CA-

DET DE GASSICOURT, bei 45—50° leicht in *Essigäther*, durch Wasser fällbar und ziemlich leicht in *Terpenthinöl*. MARTIUS. Er löst sich bei 60° nicht in Terpenthinöl. JAHN (*Ann. Pharm.* 28, 95).

Convolvulinsäure.

$C^{62}H^{53}O^{35}$.

G. A. KAYSER. *Ann. Pharm.* 51, 85.
W. MAYER. *Ann. Pharm.* 83, 143; ferner 92, 125 und 95, 161.

Hydrorhodeoretin. KAYSER. *Rhodeoretinsäure.* MAYER. — Ueber SANDROCK's (*N. Br. Arch.* 64, 160) Angaben vergl. bei Convolvulin.

Bildung. Convolvulin geht beim Behandeln mit wässrigem Ammoniak, Kali oder Natron, oder mit Barytwasser unter Aufnahme von Wasser in Convolvulinsäure über. KAYSER. $C^{62}H^{50}O^{32} + 3HO = C^{62}H^{53}O^{35}$. MAYER.

Darstellung. Man erhitzt 100 Gramm Convolvulin mit 1 Pfund Barytwasser unter Umschütteln zum Kochen, fällt aus der erkalteten klaren Lösung den Baryt mit wenig überschüssiger Schwefelsäure, schüttelt das trübe Gemenge mit aufgeschlämmtem kohlensauren Bleioxyd, filtrirt, entfernt das gelöste Blei durch Hydrothion und verdunstet das farblose Filtrat im Wasserbade. MAYER. — KAYSER digerirt Convolvulin mit starkem wässrigen Ammoniak bis zur Lösung, verdunstet das überschüssige Ammoniak, fällt die wässrige Lösung mit Bleiessig, zerlegt das gewaschene Bleisalz unter Wasser mit Hydrothion und verdunstet das Filtrat.

Eigenschaften. Amorphe, weisse, sehr hygroskopische Masse, die über 100° erweicht, zwischen 100 und 120° schmilzt und stark sauer reagirt. Riecht für sich nicht, in Wasser gelöst schwach nach Quitten. MAYER. Schmeckt rein bitter. KAYSER.

Bei 100 bis 120°.			KAYSER. Mittel.	MAYER. Mittel.
62 C	372	52,70	54,72	52,60
53 H	53	7,52	8,33	7,92
35 O	280	39,78	36,95	39,48
$C^{62}H^{53}O^{35}$	705	100,00	100,00	100,00

KAYSER untersuchte bräunlich gefärbte, nicht völlig reine Säure. Er gab früher die Formel $C^{42}H^{36}O^{21}$, MAYER die $C^{72}H^{64}O^{40}$.

Zersetzungen. 1. Zersetzt sich bei 120°, *verbrennt* beim Erhitzen auf Platinblech mit heller russender Flamme und Geruch nach Caramel. — 2. Wird durch Kochen mit verdünnter *Schwefelsäure*, oder Hinstellen ihrer wässrigen Lösung mit conc. *Salzsäure* in Convolvulinol (VII, 1086) und Zucker zerlegt. MAYER. — 3. Verhält sich gegen *Vitriolöl* wie Convolvulin. — 4. Wird durch *Salpetersäure* von 1,2 spec. Gew. bei Mittelwärme nach einiger Berührung unter Entwicklung rother Dämpfe lebhaft angegriffen und in Ipomsäure (VII, 446) und Oxalsäure verwandelt. Salpetersäure von 1,18 spec. Gew. bildet nach 12 Stunden Zucker und Convolvulinol. — 5. Wird durch *Emulsin* bei Mittelwärme wie durch verdünnte Säuren zerlegt. MAYER.

Verbindungen. Convolvulinsäure löst sich nach jedem Verhältniss in *Wasser*. — Sie bildet mit den *Basen* die convolvulinsauren Salze. Diese sind amorph, leicht löslich in Wasser und Weingeist, sie riechen in Wasser gelöst nach Quitten, schmelzen beim Erhitzen und verbrennen mit russender, leuchtender Flamme, brenzlichem und an Caramel erinnerndem Geruch. — Wässrige Convolvulinsäure und convolvulinsaures Ammoniak fällen die neutralen Metallsalze nicht, aber erzeugen in Bleiessig weisse, dichte Flocken. Aus kohlensauren Alkalien, alkalischen Erden und kohlensaurem Bleioxyd treibt wässrige Convolvulinsäure besonders beim Kochen die Kohlensäure aus.

Convolvulinsaures Kali. — Man neutralisirt die wässrige Säure mit kohlensaurem Kali, verdunstet zur Trockne und zieht mit Weingeist aus. — Amorphe, schwach gelbe Masse. Riecht in Wasser gelöst nach Quitten, schmeckt bitter, schmilzt zwischen 100 und 110°. — Löst sich leicht in Wasser, schwierig in Weingeist. Mayer.

			Mayer.
62 C	372	50,05	50,48
52 H	52	6,98	7,55
34 O	272	36,62	36,31
KO	47,2	6,35	5,66
$C^{62}H^{52}KO^{35}$	743,2	100,00	100,00

Convolvulinsaures Kali mit Convolvulin? — Convolvulin löst sich in wässrigem kochenden kohlensauren Kali mit gelber Farbe. Verdunstet man zur Trockne, nimmt den Rückstand mit absolutem Weingeist auf und verdunstet wieder, so wird gelbweisses Salz erhalten, neutral, bei 105° schmelzbar, leicht löslich in Wasser und Weingeist. Kayser. Aus der Lösung von Convolvulin in kohlensaurem Kali scheidet Wasser, selbst nach halbstündigem Kochen Convolvulin, daher dieses dem so bereiteten convolvulinsauren Kali beigemengt oder mit ihm verbunden bleibt. Mayer.

	Berechnung nach Mayer.		Kayser. Mittel.
124 C	744	52,35	52,98
102 H	102	7,17	7,57
66 O	528	37,18	36,14
KO	47,2	3,30	3,31
$C^{62}H^{52}KO^{35} + C^{62}H^{50}O^{32}$	1421,2	100,00	100,00

Convolvulinsaurer Baryt. — A. *Einfach.* — 1. Man versetzt wässrige Convolvulinsäure mit Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaction, erwärmt bis zur Abscheidung des überschüssigen Baryts als kohlensaures Salz und verdunstet das neutral reagirende Filtrat zur Trockne. Kayser. — 2. Man kocht überschüssiges Convolvulin mit Barytwasser, filtrirt, fügt Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaction zu, leitet Kohlensäure ein, erwärmt und verdunstet das Filtrat. Mayer. Amorphes, weisses Pulver, bei etwa 105° schmelzbar, leicht löslich in Wasser und Weingeist, aber (nach 1) durch absoluten Weingeist aus wässriger Lösung fällbar. — Hält nach 2 vielleicht noch unverändertes Convolvulin beigemengt. Mayer.

		Berechnung nach Mayer.		Kayser. Mittel.	Mayer.
62	C	372	48,15	50,65	48,85
52	H	52	6,73	7,54	7,25
34	O	272	35,35	34,18	35,16
	BaO	76,5	9,77	7,63	8,74
$C^{62}H^{52}BaO^{35}$		772,5	100,00	100,00	100,00

B. *Vier-siebentel?* — Wird Convolvulin mit überschüssigem Barytwasser gekocht, in die heisse Lösung Kohlensäure geleitet und das Filtrat im Wasserbade verdunstet, so wird dem einfach-convolvulinsauren Baryt ähnliches Salz erhalten. Mayer.

		Berechnung nach Mayer.		Mayer. Bei 100°. Mittel.
248	C	1488	45,19	45,42
205	H	205	6,22	6,80
133	O	1064	32,33	31,68
7	BaO	535,5	16,26	16,10
$3C^{62}H^{51}Ba^{2}O^{35}+C^{62}H^{52}BaO^{35}$		3292,5	100,00	100,00

Convolvulinsaurer Kalk. — Durch Aufkochen von Convolvulinsäure mit Kalkmilch, Einleiten von Kohlensäure in das heisse Filtrat, Filtriren und Verdunsten. — Amorphe, schwachgelbliche Masse. Hält 6,00 Proc. Sandrock, 6,19 Proc. Kalk. Mayer.

Convolvulinsaures Bleioxyd. — *Drittel.* — Die wässrige Säure und das Ammoniaksalz fällen Bleizucker nicht für sich, aber nach Zusatz von Ammoniak. Sie fällen aus Bleiessig dichte, weisse Flocken. — Löst sich etwas in Wasser. Kayser.

		Berechnung nach Mayer.		Kayser. Mittel.
62	C	192	36,61	36,81
50	H	50	4,92	5,33
32	O	256	25,23	25,15
3	PbO	336	33,24	32,71
$C^{62}H^{50}Pb^{3}O^{35}$		834	100,00	100,00

Convolvulinsaures Silberoxyd. — Fällt man das wässrige Barytsalz mit schwefelsaurem Silberoxyd, so zersetzt sich das silberhaltige Filtrat beim Verdunsten im Wasserbade. Kayser.

Convolvulinsäure löst sich in *Weingeist* nach jedem Verhältniss, nicht in *Aether*.

Anhang zum Convolvulin.

In Aether löslicher Theil des Harzes der knolligen Jalappenwurzel. Gammaharz von Sandrock. — Man verdunstet die ätherischen Lösungen, die bei Darstellung des Convolvulins (VII, 1087) erhalten werden, löst den Rückstand zwei Mal in Weingeist und fällt durch Wasser. Kayser. Sandrock verdunstet nur die ätherischen Lösungen. Vergl. auch Boullier (*J. Chim. méd.* 14, 326).

Nach Kayser bräunliches Oel, das auf Papier Fettflecke macht, für sich auch nach mehreren Monaten weich und schmierig bleibt, aber mit Wasser hingestellt theilweis zu Krystallnadeln erstarrt. — Nach Sandrock zähes, weiches,

gelbes Harz, das nicht an der Luft oder bei 100° erhärtet. Schmeckt kratzend, riecht wie Jalappenwurzel, sehr stark und unangenehm. KAYSER. Röthet stark Lackmus. — Verflüchtigt sich beim *Erhitzen* auf Platinblech und *verbrennt* beim Anzünden mit heller Flamme und unangenehm scharfem Geruch. KAYSER. — Bildet mit *Vitriolöl* rothe, dann purpurfarbene Lösung. SANDROCK. — Löst sich nicht in *Salzsäure*, *Salpetersäure* und *Essigsäure*, selbst nicht beim Erwärmen. KAYSER. Löst sich nach SANDROCK in Essigsäure. — Löst sich leicht in wässrigen *Alkalien*, durch Säuren unverändert, KAYSER, nach längerem Kochen in Flocken, durch Schwefelsäure als Gallerte fällbar. SANDROCK. Fällt in weingeistiger Lösung weingeistigen *Bleizucker* gelb, KAYSER, weiss, SANDROCK. — Löst sich vollständig in *Amylaldehyd* (V, 550). TRAUTWEIN.

Die *durch Kochen des Harzes mit Natronlauge erzeugte Säure* löst sich wenig in reinem, leicht in ammoniakalischem Wasser. Sie bildet gelbliches, aus Weingeist in Körnern anschiessendes Kalisalz, aus dessen Lösung Bleizucker weisses Pulver fällt. Wird dieses Bleisalz durch Hydrothion zerlegt, so bleibt die Säure beim Schwefelblei zurück und kann durch Ammoniak oder Weingeist ausgezogen werden. SANDROCK.

Sauerstoffkern $C^{26}H^{18}O^{8}$.

Syringenin.

$$C^{26}H^{18}O^{10} = C^{26}H^{18}O^{8},O^{2}?$$

KROMAYER. *N. Br. Arch.* 109, 23. — *Briefliche Mitth.*

Bildung. Beim Kochen von Syringin mit verdünnter Salzsäure werden Syringenin und Zucker erhalten. $C^{38}H^{28}O^{20} + 2HO = C^{26}H^{18}O^{10} + C^{12}H^{12}O^{12}$.

Man erwärmt wässriges Syringin mit verdünnter Salzsäure (Schwefelsäure wirkt weiter verändernd) 5 Minuten oder so lange im Wasserbade, bis sich die anfangs milchig trübe Flüssigkeit durch Ausscheidung zäher, graublauer Flocken geklärt hat. Diese erstarren beim Erkalten zur harten Masse, die man nach Entfernen der sauren Flüssigkeit mit Wasser übergiesst, wobei sie hellrosaroth werden.

Wird als amorphe, hellrosarothe, leicht zum körnigen Pulver zereibliche Masse von wechselndem Wassergehalt erhalten, die bei 100° ihr Wasser verliert, zwischen 170 und 180° zur zähen braunen Masse schmilzt. Luftbeständig. Geschmacklos. Neutral.

	Bei 100°.		KROMAYER.
26 C	156	61,41	61,40
18 H	18	7,09	6,94
10 O	80	31,50	31,66
$C^{26}H^{18}O^{10}$	254	100,00	100,00

Verbrennt beim Erhitzen über seinen Schmelzpunct. — Verhält sich gegen *Vitriolöl* und *Salpetersäure* wie Syringin (Vergl. unten). — Rauchende *Salzsäure* färbt weingeistiges Syringenin schön dunkelblau, beim Erhitzen violett. — Reducirt *ammoniakalische Silberlösung* beim Kochen zu Metall.

Verbindungen. — *Mit Wasser.* — Lufttrocknes Syringenin verliert bei 100° 7,05 Proc. Wasser, dann bei 115° nicht mehr. (Rechnung. 2 At. = 6,61 Proc. HO); aber aus weingeistiger Lösung durch

freiwilliges Verdunsten erhalten, verlor es bei 100° 10,04 Proc. — Es löst sich nicht in *Wasser*.

Löst sich mit gelblicher Farbe in wässrigem *Ammoniak* und *Kali*, durch Säuren in hellrosarothen Flocken fällbar. — Wird durch weingeistigen *Bleiessig* schmutzig weiss, als Gallerte gefällt, durch *Anderthalb-Chloreisen* nicht verändert.

Löst sich in *Weingeist* mit hellkirschrother Farbe, durch Wasser fällbar, und bleibt bei freiwilligem Verdunsten als hell zimmtfarbiges Pulver zurück. — Löst sich nicht in *Aether*.

Anhang zu Syringenin.

Syringopikrin.

KROMAYER. *N. Br. Arch.* 109, 26. — Briefl. Mitth.

Vergl. VII, 1094. — Bleibt bei Darstellung von Syringin nach VII, 1094 in der Mutterlauge und wird durch Behandeln mit Thierkohle von dieser aufgenommen. Man wäscht die Kohle mit warmen Wasser und kocht sie mit Weingeist aus, wo das Syringopikrin in Lösung geht und beim Verdunsten des Weingeists als brauner Syrup bleibt. Man reinigt durch Aufnehmen in Weingeist, Entfärben mit Thierkohle, Verdunsten und Behandeln des Rückstandes mit Aether, der kratzenden Stoff aufnimmt und Syringopikrin ungelöst lässt.

Schwach gelbe, durchsichtige Masse, zum luftbeständigen, weissen Pulver zerreiblich. Schmilzt unter 100° und erstarrt beim Erkalten zur spröden Masse. Schmeckt stark bitter. Reagirt schwach sauer. — Hält 49,08 Proc. C, 7,67 H und 43,25 O, der Formel $C^{26}H^{24}O^{17}$ (Rechnung 49,37 C, 7,59 H, 43,04 O) entsprechend, ist also vielleicht durch Aufnahme von 6 At. HO und 1 At. O aus Syringenin entstanden.

Verbrennt bei starkem Erhitzen vollständig. — Löst sich in *Vitriolöl* mit gräulicher, in Braun übergehender Farbe. — Entwickelt beim Kochen mit *verdünnter Schwefelsäure* eigenthümlichen Gewürzgeruch und reducirt dann Kupferoxydkali. — Das unveränderte Syringopikrin färbt *Kupferoxydkali* beim Kochen gelbgrün, ohne Oxydul auszuscheiden. — Reducirt aus *ammoniakalischer Silberlösung* beim Kochen Metall.

Löst sich leicht in *Wasser*. — Wird durch wässrige *Alkalien*, *Anderthalb-Chloreisen* und *Bleiessig* nicht verändert oder gefällt.

Löst sich leicht in *Weingeist*, nicht in *Aether*. Wird durch *Gerbsäure* in weissen Flocken gefällt.

Gepaarte Verbindung des Syringenins.

Syringin.

$$C^{38}H^{28}O^{20} = C^{26}H^{18}O^{10},C^{12}H^{10}O^{10}.$$

BERNAYS (1841). *Repert.* 74, 348; *J. pr. Chem.* 25, 121.
MEILLET. *N. J. Pharm.* 1, 25; *J. pr. Chem.* 26, 316; *Ann. Pharm.* 40, 319.
KROMAYER. *N. Br. Arch.* 108, 7; 109, 18; *Chem. Centr.* 1862, 193. — *Briefl. Mittheil.*

Von BERNAYS entdeckt, hauptsächlich von KROMAYER untersucht. BRACONNOT (*Ann. Chim.* 70, 283) beschrieb bereits ein durch Bleiessig fällbares Syringabitter, welches indess nichts mit dem Syringin gemein hat. Als *Lilacin* beschrieb MEILLET einen krystallisirbaren Bitterstoff der Syringa, den er durch Auskochen der grünen Samenkapseln, Ausfällen des Absuds mit Bleizucker, Ein-

dampfen des Filtrats unter Zusatz von gebrannter Magnesia und Auskochen des (zur Entfernung von essigsaurer Magnesia und von Mannit mit Wasser behandelten) Rückstandes mit Weingeist erhielt. Die Beziehungen dieses Lilacin's zum Syringin, von dem es sich durch rein bitteren Geschmack und Unlöslichkeit in Wasser unterscheidet, sind nicht festgestellt. ERDMANN (*J. pr. Chem.* 26, 317) vermochte weder nach BERNAYS', noch nach MEILLET's Vorschrift die von ihnen beschriebenen Körper zu erhalten, vielleicht weil er das Material im April sammelte. LUDWIG (*N. Br. Arch.* 91, 289) hält BERNAYS' Syringin für ein Gemenge von Lilacin mit Mannit (VII, 786), doch zeigt dasselbe das Verhalten von (KROMAYER's) Syringin gegen Vitriolöl, wenn gleich es Mannit enthalten zu haben scheint.

Vorkommen. Findet sich in der Rinde des Flieders, im März reichlicher als zu Ende April, nicht in den Blättern und den halbreifen Früchten und nur spurweis in den Blattknospen. Es verschwindet im Laufe der Vegetation, wo Syringopikrin an die Stelle zu treten scheint. KROMAYER. — In der Rinde von *Ligustrum vulgare* findet sich ein vielleicht mit Syringin übereinkommender Stoff. REINSCH (*Jahrb. pr. Pharm.* 16, 393). Vergl. VII, 786 und unten.

Darstellung. Man erschöpft die Rinde mit kochendem Wasser, fällt den Auszug mit Bleiessig, behandelt das Filtrat mit Hydrothion und verdunstet nach Beseitigung des Schwefelbleis zum dünnen Syrup, der innerhalb eines Tages zum Krystallbrei erstarrt. Diesen reinigt man durch Anrühren mit kaltem Wasser; Auspressen und Umkrystallisiren aus kochendem Wasser mit Hülfe von Thierkohle. Aus den Waschwässern gewinnt man gelöstes Syringin durch Verdunsten und Schütteln des Rückstandes mit Weingeist, der das Syringin aufnimmt. BERNAYS. KROMAYER.

Eigenschaften. Die wasserhaltigen (vergl. unten) Krystalle werden bei 115° durch Verlust an Wasser undurchsichtig und schmelzen als wasserfreies Syringin bei 212° zur farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zur amorphen, durchsichtigen, harten und zerreiblichen Masse erstarrt. — Geschmacklos. Neutral. KROMAYER.

	Bei 115°.		KROMAYER.
38 C	228	54,81	54,51
28 H	28	6,73	6,95
20 O	160	38,46	38,54
$C^{38}H^{28}O^{20}$	416	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Zersetzt sich beim *Erhitzen* über den Schmelzpunkt mit Caramelgeruch und verbrennt. — 2. Wässriges oder weingeistiges Syringin färbt sich beim Vermischen mit seinem Maass *Vitriolöl* schön dunkelblau, mit mehr Vitriolöl schön violett und scheidet beim Stehen blaue, auf Wasserzusatz graublaue Flocken aus, die sich in Weingeist und in Ammoniak mit kirschrother Farbe lösen. — 3. Löst sich bei vorsichtigem Erwärmen mit rauchender *Salzsäure* ohne Färbung, beim Kochen färbt sich die Lösung hell-violettroth und scheidet blaue Flocken aus. — 4. Wässriges Syringin färbt sich beim Einleiten von *Chlorgas* rothbraun, und entfärbt sich dann fast ganz. Dabei wird eine bittere, kratzende Säure gebildet, die Anderthalb-Chloreisen dunkelblau färbt. — 5. Syringin löst sich in conc. *Salpetersäure* rasch mit tief blutrother Farbe.

6. Beim Erwärmen von wässrigem Syringin mit *verdünnter Salzsäure* trübt sich die Lösung milchig und scheidet zusammenballende Klumpen von Syringenin aus, während gährungsfähiger

Zucker in Lösung bleibt. $C^{38}H^{28}O^{20} + 2HO = C^{26}H^{18}O^{10} + C^{12}H^{12}O^{12}$. 100 Th. kryst. Syringin gaben 61,77 Th. lufttrocknes Syringenin und (38,45 bis 43,5) im Mittel 41 Th. Zucker. (Rechnung 62,67 Th. Syringeninhydrat und 41,47 Th. Zucker). KROMAYER.

Syringin reducirt weder *Kupferoxydkali*, noch *salpetersaures Silberoxyd* und wird nicht durch *Alkalien* verändert. KROMAYER.

Verbindungen. — *Mit Wasser*. — *Krystallisirtes Syringin*. Lange, farblose, durchsichtige Nadeln, die bei 115° 4,5 Proc. Wasser verlieren (2 At. = 4,33 Proc. HO). KROMAYER.

Bei 100°.			KROMAYER. Mittel.
38 C	228	52,53	52,31
30 H	30	6,91	7,34
22 O	176	40,56	40,35
$C^{38}H^{28}O^{20},2Aq$	434	100,00	100,00

Syringin löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem *Wasser*. Es fällt die *Metallsalze* nicht. — Löst sich in *Weingeist*, nicht in *Aether*. KROMAYER. BERNAYS.

Anhang zu Syringin.

Ligustrin.

POLEX. *N. Br. Arch.* 17, 75.
KROMAYER. *N. Br. Arch.* 105, 9. — Die Bitterstoffe. Erlangen, 1861, 56.

Nicht im völlig reinen Zustande bekannt. — Findet sich in der Rinde von *Ligustrum vulgare* (VIII, 48). POLEX. Im Frühjahr gesammelte Rinde hält Ligustrin und einen dem Syringopikrin (VII, 1093) entsprechenden Stoff, die Blätter halten nur letzteres und Mannit. KROMAYER.

Man kocht die trockne zerkleinerte Rinde mit Weingeist aus, destillirt den Weingeist von den mit Wasser versetzten Auszügen vollständig ab, stellt den Rückstand zur Absonderung von Harz und Blattgrün 24 Stunden bei Seite, kolirt, versetzt mit Hefe in Gährung, digerirt nach beendigter Gährung mit Kalkmilch, um Magnesiasalze zu fällen, filtrirt, neutralisirt mit nicht überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, engt ein und beseitigt den nach einigen Tagen angeschossenen Gips. Man entfernt den Rest des Kalks durch Oxalsäure, fällt mit Bleiessig, filtrirt, leitet Hydrothion ins Filtrat und verdampft nach Entfernung des Schwefelbleis im Wasserbade, indem man, um die Essigsäure zu verjagen, das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit erneuert. Das erhaltene Extract, in möglichst wenig kochendem Weingeist gelöst, lässt beim Verdunsten Mannit herauskrystallisiren, während Ligustrin gelöst bleibt, von beigemengtem Zucker durch wiederholtes Behandeln mit starkem Weingeist möglichst zu scheiden.

So wird ein hygroskopisches, honiggelbes Extract von bitterem Geschmack erhalten, das aber noch Zucker, Essigsäure und essigsaure Salze hält. Dieses löst sich leicht in Wasser und schwachem Weingeist, nicht in absolutem Weingeist und in Aether, ist nicht fällbar durch Alkalien und Metallsalze, durch Bleiessig nur dann, wenn es sich oxydirt hat. In wässriger, nicht zu concentrirter Lösung mit Vitriolöl gemischt, färbt es dieselbe schön kornblumenblau. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure scheidet es in Wasser unlösliches Harz aus, das in weingeistiger Lösung mit Vitriolöl zusammengebracht, sich ebenfalls blau färbt. POLEX.

Zieht man nach KROMAYER die Rinde mit heissem Wasser aus, fällt den Absud mit Bleiessig, entfernt aus dem Filtrat das Blei mit Hydrothion und verdunstet, so wird ein bitterer Syrup erhalten, der an Kohle Ligustropikrin ab-

gibt, an Aether Ligustron, während Ligustrin gelöst bleibt. — Der das Ligustrin haltende Syrup schmeckt süss und zeigt die blaue Färbung mit Vitriolöl. Er scheidet beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geschmacklose braune Klumpen ab. Diese sind neutral, in Weingeist mit kirschrother Farbe löslich, daraus in rothen durchscheinenden Körnchen anschiessend, sie verlieren bei 100° 6,4 Proc. Wasser und sind übrigens dem Syringenin (VII, 1092) ähnlich.

Ligustron.

Kromayer. A. a. O.

Vergl. VII, 1096 oben.

Krystallisirt aus der syrupsdicken Lösung in strahlig vereinigten Nadeln, die etwas über 100° zum gelben Oel schmelzen, zwischen 260 und 280° mit Geruch nach Melilotus destilliren und beim Erkalten krystallisch erstarren. Neutral. Schmeckt bitter, erwärmend. — Färbt Vitriolöl gelblich. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. — Löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether.

Verbindungen, 28 At. Kohlenstoff haltend.

Stammkern $C^{28}H^{10}$.

Anthracen.

$C^{28}H^{10}$.

Dumas u. Laurent. *Ann. Chim. Phys.* 50, 187; *Ann. Pharm.* 5, 10; *Schw.* 66, 79; *N. Tr.* 26, 1, 206.
Laurent. *Ann. Chim. Phys.* 60, 220; 66, 149; ferner 72, 415; *Ann. Pharm.* 34, 287.
Fritzsche. *Petersb. Acad. Bull.* 16, 150; *J. pr. Chem.* 73, 286; Ausz. *Ann. Pharm.* 109, 249; *Chem. Centr.* 1858, 177.
Th. Anderson. *Ann. Pharm.* 122, 294; *Edinb. Royal Soc. Trans.* 22, 3, 681.

Paranaphtalin. Paranaphtalese. Paranaphtalène.

Von Dumas u. Laurent 1832 entdeckt, Reichenbach (*Schw.* 68, 239; *Pogg.* 28, 498) hielt Anthracen für ein Gemenge von Naphtalin und Paraffin, oder verwechselte es mit Chrysen (VII, 473). Ein von Fritzsche als neu beschriebener Kohlenwasserstoff wurde von ihm und Anderson als Anthracen erkannt.

Bildung. Geht bei der trocknen Destillation von Steinkohlen (bituminösem Schiefer, Laurent, Holz, Reichenbach) in den Theer über. Nur die letzten schweren und halbflüssigen Antheile von der Destillation des Steinkohlentheers halten Anthracen, anfangs neben Naphtalin, zuletzt neben Chrysen. Dumas u. Laurent. Ein solches Product des Handels, als Maschinenschmiere gebräuchlich, ist gelb, weich, etwa dem Palmöl ähnlich und hält ausser Anthracen etwas Naphtalin und viel schwer flüchtiges Brenzöl. Anderson.

Darstellung. Man destillirt rohes käufliches Anthracen aus einer eisernen Retorte, presst die zuerst übergehenden farblosen Antheile zur Entfernung des Oels und reinigt sie durch wiederholtes Um-

krystallisiren aus Benzol oder durch Sublimiren. Die beim Destilliren später übergehenden gefärbten Antheile werden durch wiederholtes Rectificiren farblos erhalten, dann in derselben Weise gereinigt. ANDERSON. — Aus den letzten flüssigen Destillationsproducten des Steinkohlentheers wird Anthracen durch Erkälten in Körnern gewonnen, aus den folgenden, halbflüssigen Producten erst dann, wenn sie in der kleinsten Menge Terpenthinöl gelöst auf — 10° erkältet werden. Man wäscht die Körner mit Weingeist und destillirt 2 bis 3 Mal. DUMAS u. LAURENT.

FRITZSCHE löst durch Auspressen und Umkrystallisiren gewonnenes Anthracen zugleich mit überschüssiger Pikrinsäure in kochendem Benzol, wo sich beim Erkalten Krystalle der pikrinsauren Verbindung bilden. Aus diesen wird durch Ammoniak das Anthracen geschieden, das man durch Umkrystallisiren aus Weingeist reinigt.

Eigenschaften. Kleine farblose Blättchen, die unter Weingeist Seidenglanz zeigen, aber beim Trocknen matt werden. Aus Benzol werden weniger glänzende, etwas körnige Blättchen erhalten. ANDERSON. Schmilzt bei 213° (180°, DUMAS u. LAURENT, gegen 210°, FRITZSCHE) zur farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zur blättrigen Krystallmasse erstarrt. Sublimirt langsam im Wasserbade, rascher bei stärkerer Hitze in dünnen Blättchen und destillirt bei höherer Temperatur (über 300°, DUMAS u. LAURENT) unzersetzt über. ANDERSON. — Geruchlos, wenn frei von brenzlichem Oel. Geschmacklos. — Spec. Gew. 1,147 REICHENBACH. — Dampfdichte = 6,74 bei 450°. DUMAS u. LAURENT.

			DUMAS u. LAURENT.	FRITZSCHE.	ANDERSON.
28 C	168	94,38	92,32	94,16	94,16
10 H	10	5,62	6,05	5,74	5,86
$C^{28}H^{10}$	178	100,00	98,37	99,90	100,02

	Maass.	Dampfdichte.
C-Dampf	28	11,648
H-Gas	10	0,693
Anthracen-Dampf	2	12,341
	1	6,170

DUMAS u. LAURENT gaben die Formel $C^{30}H^{8}$, später $C^{30}H^{12}$. — Auch das Succisteren, $C^{30}H^{10}$, könnte vielleicht hierher gehören.

Zersetzungen. 1. Löst sich in *Vitriolöl* mit grüner Farbe zu einer gepaarten Säure. DUMAS u. LAURENT. ANDERSON. — 2. In Berührung mit flüssigem oder dampfförmigem *Brom* wird es langsam zu Hexabromanthracen. ANDERSON.

3. Im langsamen *Chlorgasstrome* wird Anthracen bei nicht zu langer Einwirkung in Hydrochlor-Chloranthracen verwandelt, wobei wenig Salzsäuregas frei wird. Es erhitzt sich, wenn es einem raschen Chlorstrome kurze Zeit ausgesetzt wird, und bildet Salzsäure und Chloranthracen. — Es verschluckt in der Wärme viel mehr Chlorgas, entwickelt reichliche Mengen Salzsäure und zeigt steigenden Gehalt an Chlor, bis nach 8 Tagen ein halbfestes Product erhalten wird, durch Auflösen in Aether und Verdunsten in eine ölige und krystallisirbare Chlorverbindung zerlegbar. ANDERSON. — Die Krystalle lösen sich in Weingeist, Aether und Benzol, sie halten 47,5

Proc. C und 2,56 H und sind vielleicht $C^{28}Cl^5H^9$ (Rechn. 47,39 Proc. C, 2,54 H) oder auch ein Gemenge. — Das Oel liefert mit weingeistigem Kali mehr als eine krystallische Substanz. ANDERSON.

4. Anthracen wird durch kalte *Salpetersäure* wenig angegriffen, durch mehrtägiges Kochen mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. in Oxanthracen verwandelt. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. bildet ebenfalls Oxanthracen, aber auch andere Producte, setzt man zugleich rauchende Salpetersäure zu, so wird auch Binitroxanthracen gebildet. Beide Verbindungen scheiden sich beim Erkalten aus, während in den Mutterlaugen eine krystallisirbare Säure gelöst bleibt. Diese, ANDERSON's *Anthracensäure*, durch vorsichtiges Verdunsten gewonnen, ist leichtlöslich in Wasser und bildet mit Ammoniak und Kali krystallisirbare, mit Baryt und Bleioxyd unlösliche Salze. ANDERSON.

LAURENT erhielt durch Salpetersäure aus Anthracen 4 Nitroverbindungen (und Oxanthracen), deren Formeln und selbstständige Existenz zweifelhaft bleiben.

Kocht man 4—5 Gramm Anthracen einige Augenblicke mit Salpetersäure, so wird unter reichlichem Freiwerden rother Dämpfe eine rothgelbe Schicht gebildet, die kleine Krystallnadeln hält. Man entfernt die Säure, wäscht das gebildete Product mit kochendem Wasser und behandelt es mit Aether, der einen Theil (A) zurücklässt. Der beim Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand wird durch Wiederaufnehmen mit wenig Aether auf's Neue in einen unlöslichen Theil B und in eine Lösung geschieden, die beim Verdunsten C als weichen, nach vollständigem Austreiben des Aethers festen Rückstand lässt.

A. LAURENT's *Nitrite d'anthracénise.* — Wird durch Waschen mit kaltem und Auflösen in sehr viel kochendem Aether gereinigt, wo es beim Erkalten und freiwilligen Verdunsten in kleinen spitzen gelben Säulen anschiesst. — Schmilzt bei hoher Temperatur und erstarrt zur Krystallmasse, die sich mit Nadeln bedeckt. Verpufft bei raschem Erhitzen im Röhrchen. — Löst sich in Vitriolöl, durch Wasser fällbar. Wird durch kochendes weingeistiges Kali schwierig zersetzt. — Löst sich wenig in Weingeist und kochendem Aether. — Hält 71,4 Proc. C, 3,8 H, 5,9 N und 18,9 O, nach LAURENT $= C^{30}H^9O^4,NO^3$ oder $C^{30}H^8O^4,NO^3$.

B. LAURENT's *Binitrite d'anthracénèse.* — Fällt aus der Lösung in kochendem Aether beim Erkalten und freiwilligen Verdunsten als gelbes, kaum krystallisches Pulver nieder. Geruchlos, schmilzt erst bei hoher Temperatur und erstarrt beim Erkalten zur festen, langnadeligen Masse. Entwickelt beim Erhitzen im Röhrchen Dämpfe, die sich zu gelblichen Flocken verdichten. Verpufft bei raschem Erhitzen mit röthlichem Licht und lässt viel Kohle. Löst sich in Vitriolöl mit brauner Farbe, in kochendem weingeistigen Kali mit rothbrauner Farbe, aus letzterer Lösung fällen Säuren braunen Niederschlag. — Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kochendem Weingeist, mehr in Aether, doch schwieriger als A. — Hält 63,82 Proc. C, 3,44 H, 9,56 N und 23,18 O, nach LAURENT der Formel $C^{30}H^{10}O^2,2NO^3$ entsprechend.

C. *Trinitrite hydraté d'anthracénise.* — Orangerothes Harz, sehr schmelzbar und sehr löslich in Aether, das bei raschem Erhitzen verpufft, bei langsamen Erhitzen saure Dämpfe, krystallisches Sublimat und rückbleibende Kohle liefert. — Hält 51,1 Proc. C, 3,6 H und ist $C^{30}H^9O^3,3NO^3,3HO$. LAURENT.

D. *Nitrite hydraté d'anthracénose.* — Wird das bei der Reinigung der vorigen Producte gewonnene Gemenge mehrere Stunden oder bis zur vollständigen Lösung mit Salpetersäure gekocht, so scheidet die erkaltete Flüssigkeit innerhalb 24 Stunden schwachgelbliche Nadeln aus, von denen Wasser noch mehr aus den Mutterlaugen fällt. Diese wäscht man mit Wasser und Weingeist. — Schmelzbar und nadelig erstarrend, lässt bei längerem Schmelzen Flocken entweichen, während Kohle bleibt. Verpufft bei raschem Erhitzen mit

Lichtentwicklung. Wenig löslich in Weingeist und Aether. — Hält 66,5 Proc. C, 3,6 H, 5,8 N und 24,1 O, also wohl $C^{30}H^{8}O^{4},NO^{3},HO$. LAURENT.

Anthracen löst sich nicht in *Wasser*. — Es wird durch *Alkalien* nicht verändert. — Es löst sich selbst in kochendem *Weingeist* kaum, reichlicher in *Aether*, *Benzol* und flüchtigen Oelen, ANDERSON, besonders in *Terpenthinöl*. DUMAS u. LAURENT.

Verbindung mit Pikrinsäure. — Löst man Anthracen zugleich mit überschüssiger Pikrinsäure in kochendem Benzol, so scheiden sich beim Erkalten tief-rubinrothe, etwa 2 Linien lange Krystalle aus. FRITZSCHE. — Rechtwinkliche, wohl quadratische Säulen mit grader Endfläche. KOKSCHAROFF. Schmilzt bei etwa 170°. Wird durch Wasser, Weingeist und Aether theilweis oder vollständig unter Lösung von Pikrinsäure zersetzt. Liefert beim Zerlegen mit Ammoniak im Mittel 56,27 Proc. Pikrinsäure und 44,00 Proc. Anthracen. (Rechnung 56,26 Proc. Pikrinsäure, 43,74 Proc. $C^{28}H^{10}$). FRITZSCHE.

	Krystalle.		FRITZSCHE.	ANDERSON.
40 C	240	58,97	58,94	58,71
3 N	42	10,32		
13 H	13	3,19	3,14	3,54
14 O	112	27,52		
$C^{12}H^{3}X^{3}O^{2},C^{28}H^{10}$	407	100,00		

Chlorkern $C^{28}ClH^{9}$.

Chloranthracen.

$C^{28}ClH^{9}$.

ANDERSON. *Ann. Pharm.* 122, 306.

Wird durch kurz dauernde Einwirkung eines raschen Chlorstroms auf Anthracen, oder durch weingeistiges Kali aus Hydrochloranthracen gebildet.

Kleine harte Krystallschuppen, die sich in Weingeist, Aether und Benzol lösen.

	Schuppen.		ANDERSON.
28 C	168	79,06	78,74
Cl	35,5	16,70	
9 H	9	4,24	4,46
$C^{28}ClH^{9}$	212,5	100,00	

Hydrochlor-Chloranthracen.

$C^{28}Cl^{2}H^{10} = C^{28}ClH^{9},HCl$.

LAURENT. *Ann. Chim. Phys.* 72, 424.
ANDERSON. *Ann. Pharm.* 122, 306.

Chloranthracénèse, LAURENT; *Anthracen-Bichlorid* ANDERSON.

Vergl. VII, 1097. — Man leitet kaltes Chlorgas im langsamen Strome über Anthracen und bringt die Masse durch Auflösen in Benzol und Erkälten zum Krystallisiren. ANDERSON. LAURENT bringt

zerriebenes Anthracen in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche, entzieht dem gebildeten Product nach 48 Stunden unverändert gebliebenes Anthracen durch wenig kochendem Aether und lässt das Ungelöste aus viel kochendem Aether krystallisiren.

Strahlig verbundene, oft sehr lange Nadeln. ANDERSON. Gelbliche, glänzende Blättchen, schmelzbar und flüchtig. LAURENT.

			LAURENT.	ANDERSON. Mittel.
28 C	168	67,47	68,30	67,82
2 Cl	71	28,51		28,40
10 H	10	4,02	3,80	4,03
$C^{28}ClH^9,HCl$	249	100,00		100,25

Nach LAURENT $C^{30}Cl^2H^{10}$.

Löst sich leicht in *Weingeist,* dabei etwas Salzsäure abgehend. — Wird durch *weingeistiges Kali* zu Chloranthracen. — Löst sich wenig in *Aether*. ANDERSON.

Gepaarte und vom Anthracen abgeleitete Verbindungen.

Bromanthracenbromür.

$$C^{28}Br^4H^8 = C^{28}Br^2H^6,2Br?$$

ANDERSON. *Ann. Pharm.* 122, 304.

Die Krystalle des Hexabromanthracens färben sich mit weingeistigem Kali übergossen schwefelgelb, schwellen stark auf und verwandeln sich in Bromkalium und diese Verbindung. Man beendigt die Umwandlung durch Erwärmen, sammelt, wäscht und trocknet das Product und lässt aus Benzol krystallisiren.

Lange, gelbe, schön seidenglänzende Nadeln, die bei 238° unter theilweiser Zersetzung schmelzen. Sie lösen sich kaum in kaltem und erst in mehr als 100 Th. heissem Benzol, schwieriger noch in kaltem oder heissem Weingeist und Aether.

Krystalle.			ANDERSON. Mittel.
28 C	168	33,87	30,02
4 Br	320	64,52	
8 H	8	1,61	1,66
$C^{28}Br^4H^8$	496	100,00	

Hexabromanthracen.

$$C^{28}H^{10}Br^6.$$

ANDERSON. *Ann. Pharm.* 122, 303.

Man bringt eine dünne Schicht zerriebenes Anthracen neben Brom unter eine Glasglocke, zerreibt nach 1 bis 2 Tagen die gebildete Masse, setzt sie wieder den Bromdämpfen aus und wiederholt dieses, so lange noch Brom verschluckt wird. Die braune Masse scheidet beim Erkälten ihrer Lösung in Benzol Krystalle aus, die man aus Aether oder Benzol umkrystallisirt.

Kleine, weisse, harte, anscheinend rhombische Krystalle.

			Anderson. Mittel.
28 C	168	25,53	25,69
6 Br	480	72,95	72,33
10 H	10	1,52	1,63
$C^{28}Br^6H^{10}$	658	100,00	99,65

Färbt sich bei 176° braun und schmilzt bei 182° unter Freiwerden von Brom. — Schmilzt beim Erhitzen mit *Vitriolöl* und lässt Brom und Hydrobrom entweichen. — Wird durch *Salpetersäure* wenig angegriffen. — Färbt sich mit *weingeistigem Kali* gelb und bildet Bromkalium und Bromanthracenbromür, $C^{28}H^8Br^4$.

Löst sich wenig in *Weingeist, Aether* und *Benzol.*

Oxanthracen.

$C^{28}H^8O^4$.

Laurent. *Ann. Chim. Phys.* 66, 220; 72, 422.
Anderson. *Ann. Pharm.* 122, 301.

Paranaphtalèse. Anthracenuse.

Bildung. 1. Beim Kochen von Anthracen mit Salpetersäure. Laurent. Anderson. Sublimirt beim Erhitzen des *Nitrite d'anthracenose* (D), vielleicht auch beim Erhitzen der übrigen Nitroverbindungen des Anthracens. Laurent.

Darstellung. Man kocht Anthracen einige Tage mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., wobei sich rothe Dämpfe entwickeln und ein Harz gebildet wird, dass beim Erkalten körnig erhärtet. Dieses wäscht man mit Wasser und reinigt durch Umkrystallisiren aus Weingeist oder Benzol. Anderson. Laurent kocht Anthracen mit Salpetersäure, bis es vollständig in *Nitrite d'anthracenose* verwandelt ist, unterwirft der trocknen Destillation und reinigt das Sublimat durch Waschen mit Aether von anhängendem Harz. Auch kann man Anthracen in der Retorte mit Salpetersäure bis zur Verflüchtigung aller Säure kochen, wo zuletzt Oxanthracen sublimirt, zugleich gebildete Producte aber zerstört werden. Anderson.

Eigenschaften. Hellröthlich-gelbe (nach Laurent farblose) Krystalle ohne Geruch und Geschmack, die aus Weingeist als lange Nadeln, aus Benzol in kürzerer und gedrungener Form erhalten werden. Schmelzbar, ohne Zersetzung flüchtig und zu langen, schönen Nadeln sublimirbar. Neutral. Stickstofffrei. Laurent. Anderson.

			Laurent. Früher.	Laurent. Später.	Anderson. Mittel.
28 C	168	80,77	80,4	78,47	80,53
8 H	8	3,85	3,6	3,47	3,97
4 O	32	15,38	16,0	18,06	15,50
$C^{28}H^8O^4$	208	100,00	100,0	100,00	100,00

Laurent gab die Formeln $C^{30}H^8O^4$ und $C^{30}H^7O^5$.

Verbrennt auf Platinblech mit russender Flamme ohne Rückstand. Laurent. — Wird durch heisse *Salzsäure*, durch *Kalilauge* oder *Aetzkalk* nicht verändert, Laurent, auch nicht beim Sublimiren über Aetzkalk. Anderson.

Löst sich nicht in *Wasser*. Löst sich in kaltem *Vitriolöl* zur orangefarbenen, in heissem zur tiefrothen Flüssigkeit, durch Wasser unverändert fällbar. — Löst sich in kochender *Salpetersäure* von 1,4 spec. Gew. und krystallisirt beim Erkalten. ANDERSON.

Löst sich wenig in *Weingeist*, ANDERSON, kaum in kochendem *Aether* und in heissem *Steinkohlentheeröl*. LAURENT. Löst sich in *Benzol* etwas mehr, als in Weingeist. ANDERSON.

Binitroxanthracen.

$$C^{28}N^{2}H^{6}O^{12} = C^{28}X^{2}H^{6}O^{4}.$$

ANDERSON. *Ann. Pharm.* 122, 302.

Kocht man Anthracen mit Salpetersäure unter zeitweisem Zusatz von rauchender Säure, so stösst es fortwährend rothe Dämpfe aus und wird in ein harziges Gemenge von Oxanthracen und Binitroxanthracen verwandelt. Aus diesem wird durch Erhitzen mit wenig Weingeist und Erkälten Binitroxanthracen als rothes, kaum krystallisches Pulver erhalten.

			ANDERSON.
28 C	168	56,37	58,66
2 N	28	9,40	
6 H	6	2,02	2,73
12 O	96	32,21	
$C^{28}X^{2}H^{6}O^{4}$	298	100,00	

Stammkern $C^{28}H^{14}$; *Sauerstoffkern* $C^{28}H^{10}O^{4}$.

Chrysophansäure.

$$C^{28}H^{10}O^{4},O^{4}, \text{ richtiger } C^{20}H^{8}O^{6} = C^{20}H^{8}O^{2},O^{4}.$$

ROCHLEDER u. HELDT (1843). *Ann. Pharm.* 48, 12.
SCHLOSSBERGER u. DÖPPING. *Ann. Pharm.* 50, 213.
R. THOMPSON. *Phil. Mag. J.* 25, 39; *N. Edinb. Phil. J.* 37, 187; *J. pr. Chem.* 33, 210; *Ann. Pharm.* 53, 252.
ROCHLEDER. *Wien. Acad. Ber.* 17, 169; *J. pr. Chem.* 66, 246.
WARREN DE LA RUE u. H. MÜLLER. *Chem. Soc. Qu. J.* 10, 300; *J. pr. Chem.* 73, 443.
v. THANN. *Wien. Acad. Ber.* 31, 26; *Ann. Pharm.* 107, 324; Ausz. *J. pr. Chem.* 75, 247.
O. HESSE. *Ann. Pharm.* 117, 348.
ROCHLEDER u. PILZ. *Wien. Acad. Ber.* 44, 493; *J. pr. Chem.* 84, 436; *Chem. Centr.* 1862, 6.

Rheïnsäure. Parietinsäure. Parietin. — Als *harziges Wandflechtengelb* von SCHRADER (*Berl. Jahrb.* 1819) entdeckt, von HERBERGER (*Repert.* 47, 202) als *Parmelgelb* beschrieben, von ROCHLEDER u. HELDT rein dargestellt und untersucht. Hierauf fanden SCHLOSSBERGER u. DÖPPING die Chrysophansäure in der Rhabarberwurzel.

Die früheren Versuche den wirksamen Bestandtheil der *Rhabarberwurzel* abzuscheiden, führten zur Darstellung von Gemengen, die Harze, Extractivstoffe und Chrysophansäure hielten. Hierher gehören der *Rhabarberstoff* von TROMMSDORFF (*A. Tr.* 3, 1, 106), das *Rhabarberbitter* von SCHRADER (*Berl. Jahrb.* 1807, 23) und PFAFF (*Syst.* 3, 23 und 6, 308), das *Rheumin* von HORNEMANN (*Berl.*

Jahrb. 1822, 252), das *Rhabarberin* von BUCHNER u. HERBERGER (*Repert.* 38, 368). Oder die Versuche führten zur Darstellung von Harzen, vergl. HENRY (*Bull. Pharm.* 6, 101), PERETTI (*J. Pharm.* 14, 536). — RIDOLFI (*Ann. génér.* 5, 411; *Schw.* 32, 490), NANI (*Bibl. univ.* 23, 232), CARPENTER (*Sill. am. J.* 9, 91; *Kastn. Arch.* 8, 294; *Mag. Pharm.* 15, 144) versuchten eine organische Salzbasis aus Rhabarber darzustellen. Sie beschrieben unreine Substanzen, nach CAVENTOU (*J. gén. de méd.* 111, 157), RAHN-ESCHER (*Schweiz. ärzt. Verh.* 1828, 165) zum Theil anorganischer Natur, die auch [*nach* CARPENTER (*Sill. am. J.* 14, 33)] den wirksamen Bestandtheil der Rhabarber nicht enthalten. — Das *Rhabarbergelb* und die *Rhabarbersäure* von R. BRANDES (*Ann. Pharm.* 9, 85. — *N. Br. Arch.* 6, 15), das *Rhabarberin* von GEIGER (*Ann. Pharm.* 9, 91 und 304), das *Rhabarbergelb* von JONAS (*N. Br. Arch.* 9, 245), das *Rheïn* von DULK (*N. Br. Arch.* 17, 26) und O. HENRY (*J. Pharm.* 22, 398) sind als mehr oder weniger harzhaltige Chrysophansäure zu betrachten. — Von dem mit Hülfe von Salpetersäure aus Rhabarber erhaltenen *Rheïn* VAUDIN's (*Ann. Chim. Phys.* 34, 199; *Repert.* 26, 108; *Mag. Pharm.* 15, 145), welches auch GEIGER (*Ann. Pharm.* 9, 304) und GAROT (*N. J. Pharm.* 17, 5; *J. Chim. méd.* 25, 681) darstellten, ist es wahrscheinlich, dass es ebenfalls zur Chrysophansäure gehört.

HORNEMANN's krystallisches *Rhaponticin* aus der Rhaponticwurzel ist nach WEPPEN (*Handwörterb.* 6, 827) Chrysophansäure. Das Gleiche gilt, wie v. THANN zeigte, vom *Lapathin* der Grindwurzel von BUCHNER u. HERBERGER (*Repert.* 38, 360), welches GEIGER (*Ann. Pharm.* 9, 310) und RIEGEL (*Jahrb. pr. Pharm.* 4, 72) als *Rumicin* reiner darstellten und dessen Aehnlichkeit mit Rhabarberin GEIGER bereits erkannt hatte.

Vorkommen. In *Parmelia parietina*, SCHRADER, ROCHLEDER u. HELDT. In *Squamaria elegans.* THOMSON. — In den Wurzeln der verschiedenen Rheumarten, die den Rhabarber des Handels liefern. SCHLOSSBERGER u. DÖPPING. In der Wurzel von *Rumex obtusifolius* und *patientia.* GEIGER. v. THANN. Auch *Rumex maritimus*, *palustris* und *hydrolapathum* halten Chrysophansäure, am meisten in der Wurzel, weniger in Blättern und Blüthenstielen. H. GROTHE. (*Chem. Centr.* 1862, 107). — Deutsche Rhabarberwurzel hielt 7,5 Proc. Chrysophansäure. BLEY u. DIESEL (*N. Br. Arch.* 49, 121).

Darstellung. 1. Man zieht *Parmelia parietina* oder gepulverte Rhabarberwurzel mit schwachem, kalihaltenden Weingeist aus, seiht ab, presst den Rückstand aus, leitet Kohlensäure ein, löst den entstandenen Niederschlag in Weingeist von 50 Proc., dem etwas Kalihydrat zugesetzt ist, filtrirt und fällt durch Essigsäure. Den abfiltrirten Niederschlag löst man in siedendem Weingeist, filtrirt heiss und setzt Wasser hinzu, wodurch gelbe Flocken von Chrysophansäure ausgeschieden werden, die man durch Umkrystallisiren aus Weingeist reinigt. ROCHLEDER. — 2. *Parmelia parietina* wird mit einer Mischung von Weingeist mit Ammoniak oder besser mit Aetzkali digerirt und der filtrirte Auszug durch Essigsäure neutralisirt. Die ausgeschiedenen gelben Flocken wäscht man durch Decanthiren mit Wasser, so lange dasselbe noch etwas aufnimmt, löst sie in kalihaltigem Weingeist und fällt mit Essigsäure. Der mit Wasser gewaschene und bei 100° getrocknete Niederschlag wird mit wenig wasserfreiem Weingeist gekocht und die filtrirte Lösung dem langsamen Erkalten überlassen, wobei sich der grösste Theil des Gelösten in goldgelben Krystallen ausscheidet, die durch Wiederholen dieses Verfahrens völlig rein erhalten werden. ROCHLEDER.

3. Man wäscht weingeistiges Rhabarberextract mit Wasser, so lange noch etwas abgegeben wird, trocknet den unlöslichen Rückstand im Wasserbade, löst ihn in möglichst wenig Weingeist von

80 Proc. und versetzt diese Lösung mit Aether, wodurch ein Gemenge von Aporetin, Phäoretin und Harz niederfällt. Die aus dem Filtrat durch Abdestilliren des Aethers und Verdunsten zur Trockne gewonnene Chrysophansäure reinigt man durch nochmaliges Versetzen ihrer Lösung in möglichst wenig Weingeist mit Aether, neues Verdunsten des Filtrats und Umkrystallisiren des Zurückbleibenden aus Aether. Die erhaltenen Krystalle werden mit kaltem Aether gewaschen, der nach Entfernung des Harzes nur wenig Chrysophansäure auflöst. SCHLOSSBERGER u. DÖPPING. — 4. Man zieht zerkleinerte, mit Wasser macerirte und wieder getrocknete Rhabarberwurzel im Verdrängungsapparat mit käuflichem Benzol (oder leichtflüchtigem Steinkohlentheeröl) aus und destillirt den grössten Theil des Benzols ab, wo der Rückstand beim Abkühlen zum Krystallbrei erstarrt. Diesen presst man zwischen Fliesspapier und reinigt durch Auflösen in heissem Benzol von einem schwer löslichen, röthlichgelben Körper, der theilweis zurückbleibt, theilweis sich aus der wenig abgekühlten Flüssigkeit abscheidet. Man lässt krystallisiren und reinigt die erhaltenen Krystalle durch wiederholtes Umkrystallisiren, zuerst aus Benzol, zuletzt aus Eisessig, Mylalkohol oder Weingeist. So kann auch aus dem Rückstande von der Bereitung der weingeistigen Rhabarbertinctur (der 2,6 Proc. Chrysophansäure liefert) und dem in dieser Tinctur sich bildenden Absatze Chrysophansäure erhalten werden. DE LA RUE u. MÜLLER. — 5. Man zieht die gröblich zerstossenen Wurzeln von *Rumex obtusifolius* im Verdrängungsapparat mit wasserfreiem Aether aus, destillirt den grössten Theil des Aethers ab, filtrirt die nach dem Erkalten sich ausscheidende braune Masse ab, wäscht sie mit wenig Aether aus, löst sie nach dem Trocknen in siedendem Weingeist von 90 Proc., reinigt die beim Erkalten sich abscheidende schmutzig-grüne, körnige Masse durch wiederholtes Auflösen in Weingeist und Fällen mit Wasser und vollendet die Reinigung durch wiederholte Anwendung des VII, 1103, 2 angegebenen Verfahrens. RIEGEL. v. THANN.

Aeltere Vorschriften. Man destillirt von dem aetherischen Auszug der Rhabarberwurzel den grössten Theil des Aethers ab und reinigt die nach einiger Ruhe aus dem Rückstande sich abscheidenden Krystalle durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist von 75 Proc. BRANDES. — Man vertheilt weingeistiges Rhabarberextract in viel kaltem Wasser, löst das ungelöst Gebliebene in kochendem Wasser, befreit die nach dem Erkalten sich ausscheidende unreine Chrysophansäure durch wiederholtes Lösen in kochendem Wasser und Abscheiden durch Erkalten von dem grössten Theil der Beimengungen, löst sie in wasserfreiem Weingeist, destillirt den Weingeist ab, löst in wasser- und weingeistfreiem Aether und destillirt den grössten Theil desselben in gelinder Wärme ab. GEIGER. — Man versetzt die trübe wässrige Lösung des Rhabarberextracts mit Aetzammoniak im Ueberschuss, setzt Alaunlösung hinzu, so lange ein rother Niederschlag entsteht, zersetzt diesen Niederschlag durch verdünnte Schwefelsäure und reinigt die ausgeschiedene Chrysophansäure durch Umkrystallisiren aus Weingeist und dann aus Aether. GEIGER. — Man vertheilt das weingeistige Extract der Wurzel von *Rumex patientia* in viel kaltem Wasser, wäscht das ungelöst Gebliebene mit kaltem Wasser, übergiesst es noch feucht mit Aether, lässt die ätherische Lösung verdunsten und wäscht den Rückstand mit Weingeist und dann mit Aether. GEIGER. RIEGEL destillirt von dem ätherischen Auszug der Wurzel von *Rumex obtusifolius* den meisten Aether ab und reinigt die

beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist von 75 Proc.

Reinigung nach Rochleder u. Pilz. Man versetzt die weingeistige Lösung mit Bleizucker, filtrirt, befreit das Filtrat mit Schwefelsäure vom Blei, fällt die Chrysophansäure mit Wasser und krystallisirt wiederholt aus Weingeist um, wobei sich zuerst besonders Harz löst und sich die reinste Chrysophansäure am schwierigsten löslich zeigt.

Eigenschaften. Zarte, orangegelbe, goldglänzende, verfilzte Nadeln, dem Iodblei ähnlich. Rochleder u. Heldt. Wird aus Benzol in blassgelben bis orangegelben, sechsseitigen Platten des 2- und 1gliedrigen Systems, aus Weingeist, Mylalkohol oder Eisessig in moosartigen Krystallgruppen erhalten. — Schmilzt bei 162° und erstarrt beim Erkalten krystallisch. de la Rue u. Müller. Bei vorsichtigem Erhitzen theilweis unverändert sublimirbar. — Fast geschmacklos. Wirkt ebenso wie das weniger reine Rheïn und Rhabarberin purgirend, doch schwächer als Rhabarber. Schroff (*Pharm. Viertelj.* 6, 269).

Berechnungen

nach Rochleder u. Heldt.			nach Gerhardt.		
20 C	120	68,12	28 C	168	69,42
8 H	8	4,54	10 H	10	4,13
6 O	48	27,34	8 O	64	26,45
$C^{20}H^{8}O^{6}$	176	100,00	$C^{28}H^{10}O^{8}$	242	100,00

	Rochleder u. Heldt.	Schlossberger u. Döpping.	de la Rue u. Müller.	v. Thann.	Pilz.		
	Mittel.			Mittel.	a.	b.	c.
C	68,05	68,16	68,76	69,62	69,08	68,48	68,00
H	4,59	4,24	4,25	4,47	4,61	4,65	4,51
O	27,36	27,60	26,99	25,91	26,31	26,87	27,49
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Bei 100° getrocknet. Aus *Parmelia*, Rochleder u. Heldt, aus Rhabarber, Schlossberger u. Döpping, de la Rue u. Müller, aus der Wurzel von *Rumex obtusifolius*. v. Thann. — Gerhardt's Formel wurde von Rochleder u. Pilz als unrichtig erwiesen, nur unreine Chrysophansäure zeigt nach ihnen höheren Kohlegehalt, als ihn die Formel $C^{20}H^{8}O^{6}$ verlangt, so ist bei Pilz' Analysen b reiner als a, c die reinste Substanz. — Als *Parietin* und *Parietinoxyd* untersuchte Thomson unreine Chrysophansäure, die 65,8 und 63,6 Proc. Kohle hielt, er stellte die Formeln $C^{40}H^{16}O^{14}$ und $C^{40}H^{16}O^{16}$ auf. — Die von Brandes u. Leber (*N. Br. Arch.* 17, 42) untersuchte Rhabarbersäure hält 54,3 Proc. C, 4,6 H; im Barytsalz 45,78 Proc. C, 3,98 H, 16,56 BaO, sie ist nach Hesse (*Ann. Pharm.* 117, 350) vielleicht $C^{70}H^{40}O^{40}$ und mit Ruberythrinsäure (VII, 988) isomer, indess ist die Rhabarbersäure der Chrysophansäure ähnlich und die Richtigkeit der Analysen zweifelhaft. Kr.

Zersetzungen. 1. Bei starkem *Erhitzen* wird Chrysophansäure zum Theil zersetzt, während ein anderer Theil unzersetzt sublimirt. — 2. *Brom* und *Chlor* scheinen wenig einzuwirken und verändern die gelbe Farbe nicht; aber eine Mischung von *chlorsaurem Kali* und Salzsäure, so wie *Salpetersalzsäure* verwandelt Chrysophansäure beim Kochen in eine flüssige, beim Erkalten nicht mehr krystallisirende Substanz, die sich mit Alkalien noch roth färbt. de la Rue u. Müller. — 3. Verdünnte *Salpetersäure* wirkt

selbst bei Siedhitze nicht ein; concentrirte verwandelt Chrysophansäure in eine rothe Substanz, die mit wässrigem Ammoniak prachtvoll violettrothe Lösung bildet, durch Essigsäure nicht verändert wird, aber beim Kochen mit Kalilauge unter Ammoniakentwicklung einen in Wasser unlöslichen violetten Körper absetzt. Rochleder u. Heldt. — 4. Wird nicht verändert durch Kochen oder Eindampfen mit Kalilauge, aber zersetzt sich bei längerem Schmelzen mit *Kalistücken* mit Geruch nach Caprylalkohol, de la Rue u. Müller; unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von nach Valerian- oder Capronsäure riechenden Säuren. Hesse. — 5. In *Vitriolöl* gelöste Chrysophansäure wird durch Zusatz von *Manganhyperoxyd* zersetzt. de la Rue u. Müller. — 6. Bildet mit *Chloracetyl* Acetylchrysophansäure. $2C^{20}H^8O^6 + 4C^4H^3O^2Cl = C^{56}H^{22}O^{18} + 4HCl + 2HO$. Rochleder u. Pilz. — 7. Wird eine Lösung von Chrysophansäure in überschüssiger Kalilauge, aus der sich bei längerem Stehen ein Theil des Kalisalzes in violettrothen Flocken abgesetzt hat, in einer verschlossenen Flasche einige Stunden mit *Traubenzucker* digerirt, so färbt sich die anfangs violettrothe Flüssigkeit braungelb und löst die Flocken. In einem flachen Gefässe der Luft dargeboten, setzt sie die Flocken wieder ab und färbt sich wieder roth. de la Rue u. Müller.

Verbindungen. Chrysophansäure löst sich kaum in kaltem, etwas mehr in kochendem Wasser, das sie hochgelb färbt. Schlossberger u. Döpping. — Löst sich in *Vitriolöl* mit prächtigrother Farbe, durch Wasser unverändert in gelben Flocken fällbar. Schlossberger u. Döpping.

Löst sich leicht in wässrigem *Ammoniak* und *Alkalien* mit schön rother Farbe; die Lösung in Ammoniak verliert bei längerem Kochen alles Ammoniak und lässt die Säure unverändert zurück. Rochleder u. Heldt.

Chrysophansaures Kali. — Die Lösung von Chrysophansäure in mässig verdünnter überschüssiger Kalilauge scheidet beim Stehen oder Einengen violettrothe Flocken des Kalisalzes ab, die sich in Wasser und Weingeist lösen. Rochleder u. Heldt. de la Rue u. Müller.

Chrysophansaurer Baryt. — Beim Kochen von Chrysophansäure mit Barytwasser werden rothe Flocken erhalten, die sich an der Luft gelb färben und zu einem Gemenge von kohlensaurem Baryt und Chrysophansäure werden. Rochleder u. Heldt.

Aus *Alaunlösung* fällt ammoniakalische Chrysophansäure schön rosenrothen Niederschlag. v. Thann.

Chrysophansaures Bleioxyd. — Ammoniakalische Chrysophansäure fällt aus Bleizucker lilafarbenen Niederschlag. v. Thann. Weingeistige Chrysophansäure fällt Bleizucker nicht. v. Thann. Aus Bleiessig fällt sie weissen oder gelblichen, dichten Niederschlag, der sich bei Zusatz von Wasser oder Weingeist in eine carminrothe Gallerte verwandelt und beim Trocknen zinnoberroth wird. — Färbt sich im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt durch theilweise Zersetzung gelb, daher von 56,73 bis 59,32 Proc. wechselnde Mengen Bleioxyd gefunden werden. Rochleder.

Chrysophansäure löst sich bei 30° in 1125 Th. *Weingeist* von 86 Proc., in 224 Th. kochendem. Sie löst sich in *Aether*, *Eisessig*, *Mylalkohol*, besonders gut in *Benzol* und in *Steinkohlentheeröl*. DE LA RUE u. MÜLLER. — Färbt mit Zinnbeize vorbereitete Seiden-, Woll- und Leinenstoffe und mit Alaunbeize versehene Baumwolle. GROTHE (*Chem. Centr.* 1862, 107).

Anhang zu Chrysophansäure.

1. *Emodin*. — Wird bei Darstellung von Chrysophansäure aus Rhabarber nach (VII, 1104) erhalten. Man löst den in Fune (Benzol) schwerlöslichen Rückstand vollständig in heissem Fune, lässt langsam erkalten und reinigt durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig und aus kochendem Weingeist. — Glänzende, tief orangerothe, spröde Säulen des 2- und 1-gliedrigen Systems, oft 2 Zoll lang. Schmilzt nicht unter 250° und verflüchtigt sich zum kleinen Theil in gelben Dämpfen, die sich zum krystallisch erstarrenden Oel verdichten. Hält im Mittel 66,63 Proc. C, 4,10 H und 29,27 O, der Formel $C^{40}H^{15}O^{13}$ (Rechn. 66,85 Proc. C, 4,18 H) entsprechend. Der Chrysophansäure ähnlich, löst sich in wässrigem *Ammoniak* zur violettrothen Flüssigkeit, die beim Verdunsten ammoniakfreien Rückstand lässt. Verhält sich gegen wässrige *Alkalien* wie Chrysophansäure, aber löst sich leichter als diese in *Weingeist*, *Eisessig* und *Mylalkohol*, schwieriger als diese in *Fune*. WARREN DE LA RUE u. MÜLLER (*Chem. Soc. Qu. J.* 10, 304; *J. pr. Chem.* 73, 443).

2. *Aporetin*. — Wird das bei Darstellung von Chrysophansäure nach 3 durch Aether gefällte Gemenge von Aporetin, Phaeoretin und Harz mit Weingeist behandelt, so bleibt Aporetin zurück, das durch Auflösen in Kalilauge, Fällen mit verdünnter Schwefelsäure und Auswaschen mit Wasser gereinigt wird. SCHLOSSBERGER u. DÖPPING. — Man löst den bei längerem Stehen von weingeistiger Rhabarbertinctur sich bildenden Absatz nach dem Waschen mit Weingeist in Kalilauge, fällt mit Salzsäure und wächst nach einander mit Wasser und Weingeist. DE LA RUE u. MÜLLER. — Schwarzes, glänzendes, leicht zerreibliches Harz, 58,89 Proc. C, 4,35 H und 36,76 O haltend. SCHLOSSBERGER u. DÖPPING.

Verbrennt auf Platinblech erhitzt, ohne zu schmelzen. — Wird durch kochende *Salpetersäure* in Oxalsäure und eine gelbe Nitroverbindung, wohl Chrysaminsäure (VI, 9) verwandelt. DE LA RUE u. MÜLLER.

Löst sich nicht in *Wasser*; in wässrigem *Ammoniak* und *Kali* mit brauner Farbe. — Löst sich kaum in *Weingeist*, *Aether*, *Chloroform* und *Fune*.

3. *Erythroretin*. — Findet sich nicht in deutscher Rhabarberwurzel. BLEY u. DIESEL. — Bleibt in der ätherischen Mutterlauge gelöst, aus der (nach Darstellung 3) Chrysophansäure herauskrystallisirt ist und wird durch Verdunsten der Mutterlauge als fast geschmackloses, rhabarbergelbes Pulver erhalten. — Hält im Mittel 63,01 Proc. C, 5,59 H und 31,40 O, der Formel $C^{38}H^{18}O^{14}$ (Rechn. 63,96 Proc. C, 4,98 H und 31,06 O) entsprechend. — Erweicht in kochendem Wasser, schmilzt beim *Erhitzen*, stösst gelbe Dämpfe aus und lässt schwer verbrennliche Kohle. — Löst sich kaum in *Wasser*, dasselbe schwach gelb färbend, in *Vitriolöl* mit brauner Farbe, durch Wasser fällbar. Löst sich in wässrigen *Alkalien* und in *Ammoniak* mit schön purpurrother Farbe und wird durch Säuren in gelben, zusammenballenden Flocken gefällt.

Aus *Bleizuckerlösung* fällt ammoniakalisches Erythroretin violettrothen Niederschlag, der sich an kohlensäurehaltiger Luft rasch verändert, im Mittel 16,83 Proc. C, 1,36 H, 12,54 O und 69,27 PbO hält, aber bei verschiedenen Darstellungen von wechselnder Zusammensetzung erhalten wird.

Erythroretin löst sich leicht in *Weingeist*, weniger in *Aether* und *Essigsäure*. SCHLOSSBERGER u. DÖPPING.

4. *Phaeoretin.* — Aus dem bei Darstellung von Chrysophansäure nach VII, 1103, 3 durch Aether gefällten Gemenge von Aporetin und Phaeoretin nimmt Weingeist letzteres auf, das durch Zusatz von Aether wiederum gefällt wird. — Gelbbraunes Pulver, beim Erwärmen schwach nach Rhabarber riechend. — Hält im Mittel 59,80 Proc. C, 5,15 H und 35,05 O, der Formel $C^{32}H^{16}O^{14}$ (Rechn. 60,27 C, 4,95 H und 34,46 O) entsprechend. — Schmilzt beim *Erhitzen* auf Platinblech und gibt gelbe Dämpfe aus. — Färbt *Wasser* schwachgelb und löst sich schwierig. — Löst sich in *Vitriolöl*, durch Wasser in gelben Flocken fällbar. — Löst sich leicht mit dunkel rothbrauner Farbe in wässrigen *Alkalien*, durch Säuren fällbar. Aus seiner ammoniakalischen Lösung fällt *Bleizucker* violettrothen Niederschlag, der sich beim Waschen mit Wasser und Weingeist leicht verändert, im Mittel 20,39 Proc. C, 1,60 H, 13,48 O und 64,53 PbO hält. — Phaeoretin löst sich leicht in *Weingeist*, mit gelber Farbe in *Essigsäure*. SCHLOSSBERGER u. DÖPPING.

Gepaarte Verbindung der Chrysophansäure.

Acetylchrysophansäure.

$$C^{56}H^{22}O^{18} = 2C^{20}H^{7}O^{5},4C^{4}H^{3}O^{2}.$$

ROCHLEDER u. PILZ. *Wien. Acad. Ber.* 44, 493; *J. pr. Chem.* 84, 439; *Chem. Centr.* 1862, 6.

Bildung u. Darstellung. Man erwärmt Chrysophansäure mit Chloracetyl gelinde im Wasserbade und lässt das Verdunstete zurückfliessen, wo sich die Säure unter reichlicher Entwicklung von Salzsäuregas zur braungelben Flüssigkeit löst. Aus dieser vertreibt man das überschüssige Chloracetyl durch trockne Kohlensäure von 40°, übergiesst die zurückbleibende Masse wiederholt mit wenig Aether, der Harz aufnimmt und löst den zurückgebliebenen hellgelben Rest in viel Aether. Die ätherische Lösung, nach dem Abfiltriren verdunstet, lässt Acetylchrysophansäure anschiessen, während braunes Harz in der Mutterlauge bleibt.

Kleine Krystalle, heller gelb als Chrysophansäure.

			PILZ.
56 C	336	66,93	66,81
22 H	22	4,38	4,32
18 O	144	28,69	28,87
$C^{56}H^{22}O^{18}$	502	100,00	100,00

Löst sich auch in stark wasserhaltigem *Weingeist*, bei längerem Stehen werden Essigsäure und Chrysophansäure gebildet.

Gentiansäure.

$$C^{28}H^{10}O^{10} = C^{28}H^{10}O^{4},O^{6}.$$

HENRY u. CAVENTOU. *J. Pharm.* 7, 173; *N. Tr.* 6, 2, 79.
H. TROMMSDORFF. *Ann. Pharm.* 21, 134.
LECONTE. *J. Pharm.* 23, 465; *Ann. Pharm.* 25, 200.
BAUMERT. *Ann. Pharm.* 62, 106; Ausz. *Pharm. Centr.* 1847, 549; *N. J. Pharm.* 13, 51.

Gentianin. Acide gentisique. Gentisin. — Vom Bitterstoff der Enzianwurzel, dem Enzianbitter zu unterscheiden. — Von HENRY u. CAVENTOU entdeckt, von TROMMSDORFF rein dargestellt, hauptsächlich von BAUMERT untersucht. — Findet sich in der Wurzel von *Gentiana lutea* (VIII, 58).

Darstellung. 1. Man entzieht der gepulverten Wurzel durch mehrtägiges Behandeln mit kaltem Wasser den meisten Bitterstoff, presst und trocknet den Rückstand, erschöpft ihn mit starkem Weingeist, verdunstet die Tincturen zum Syrup, übergiesst diesen mit Wasser und trennt durch mehrmaliges Aufgiessen von Wasser die in Wasser löslichen Stoffe vom Bodensatz, welcher Gentiansäure, Fett, Harz und Bitterstoff hält. Diesen befreit man durch Aether vom Fett und reinigt durch wiederholtes Umkrystallisiren aus starkem Weingeist. LECONTE. BAUMERT. — 2. Man erschöpft die gepulverte Wurzel mit Aether, destillirt aus den Auszügen den Aether ab und behandelt den Rückstand mit Weingeist von 80 Proc. Die vom Weichharz getrennten Tincturen, im Wasserbade der Destillation unterworfen, lassen krystallischen Rückstand, den man wiederholt mit kleinen Mengen Aether wäscht und durch Waschen mit wenig kaltem Weingeist, Auspressen und Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist reinigt. H. TROMMSDORFF. Ausbeute $^1/_{2000}$ bis $^1/_{1000}$ der getrockneten Wurzel.

Eigenschaften. Leichte, lange, blassgelbe, seidenglänzende Nadeln. Luftbeständig. Unveränderlich bei 250°, LECONTE, verliert bei 200° seinen Glanz und wird (bei 300°, LECONTE) braun. BAUMERT. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen, TROMMSDORFF, bei 300 bis 340°, BAUMERT, in gelben Dämpfen, die sich zu feinen gelben Nadeln verdichten. Dabei wird nach LECONTE u. BAUMERT der grössere Theil verkohlt, nach TROMMSDORFF bleibt kein Rückstand. — Geschmacklos. Neutral. — In Gaben von mehreren Grammen ohne Wirkung auf den Organismus. LECONTE.

	Krystalle.		BAUMERT. Mittel.
28 C	168	65,11	65,06
10 H	10	3,87	4,16
10 O	80	31,02	30,78
$C^{28}H^{10}O^{10}$	258	100,00	100,00

BAUMERT's Formel ist halb so gross.

Zersetzungen. 1. Beim *Erhitzen*, vergl. oben. — 2. Scheidet beim Einleiten von *Chlorgas* in seine weingeistige Lösung chlorhaltige hellgelbe Flocken aus. — 3. Wird durch *Salpetersäure* von 1,43 spec. Gew. in Nitrogentiansäure verwandelt. Aus der Lösung in schwächerer Salpetersäure wird Gentiansäure durch Wasser unverändert gefällt, durch sehr verdünnte Salpetersäure wird sie nicht verändert. — Beim Eintragen von Gentiansäure in rothe rauchende Salpetersäure findet heftige, beim Erwärmen bis zur Feuererscheinung steigende Reaction statt, bei der ein Theil der Säure verkohlt wird. Aus der vorsichtig bereiteten Lösung fällt Wasser gelbes Pulver, vergl. bei Trinitrogentiansäure. — Beim Verdunsten von Gentiansäure mit Salpetersäure bleibt geringer, oxalsäurefreier Rückstand. — 4. Färbt sich beim Schmelzen mit *Aetzkali* braun, dann heller, ohne Gasentwicklung. Neutralisirt man mit verdünnter Schwefelsäure und verdunstet, so bleibt eine schwarze Masse, aus der Weingeist gelbe Nadeln eines Kalisalzes aufnimmt, vom oxalsauren Kali verschieden. — 5. Beim Destilliren mit *2fach chromsaurem Kali* und Schwefelsäure werden Kohlensäure und Ameisensäure erhalten. — 6. Aus *Silbersalzen* reducirt Gentiansäure Metall. BAUMERT.

Verbindungen. — *Mit Wasser.* — Löst sich in 5000 Th. kaltem, 3850 Th. kochendem Wasser, LECONTE, in 3630 Th. Wasser von 16°. BAUMERT.

Wird durch wässrige *schweflige Säure*, durch verdünnte *Salzsäure* und *Essigsäure* nicht verändert und nicht reichlicher als durch Wasser gelöst. BAUMERT. LECONTE. Sie wird nach tagelangem Kochen mit *verdünnter Schwefelsäure* unverändert wieder erhalten. BAUMERT.

Bildet beim Zusammenreiben mit *wasserfreier Schwefelsäure*, wenn nicht Erwärmung eintritt, eine olivengrüne Flüssigkeit, beim Uebergiessen mit *Vitriolöl* gelbe Lösung. Aus diesen Verbindungen wird sie durch kohlensauren Baryt oder Wasser unverändert geschieden. BAUMERT.

Mit Basen. — Gentiansäure löst sich leicht in wässrigen Alkalien mit lebhaft goldgelber Farbe, sie treibt aus den kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus und bildet krystallisirbare Verbindungen. TROMMSDORFF. Sie verbindet sich mit den Basen nach verschiedenen Verhältnissen und ohne Ausscheidung von Wasser. Dieses Verhalten bedarf weiterer Erklärung. KR. — Die feuchten gentiansauren Salze werden theilweis durch die Kohlensäure der Luft zerlegt. BAUMERT. Vergl. auch gentiansaures Natron.

Gentiansaures Kali. — a. *Einfach-saures.* — Kocht man Aetzkali und Gentiansäure mit Weingeist von 90 Proc., bis sich alle Säure gelöst hat, so setzt die vom ungelösten Kalihydrat abfiltrirte Flüssigkeit beim Erkalten goldgelbe Nadeln von b ab, worauf aus der Mutterlauge Krystalle von a anschiessen. Letztere verlieren bei 100° 12,25 Proc. Wasser (5 At. = 12,86 Proc. HO). BAUMERT.

	Bei 100°.		BAUMERT.
28 C	168	55,05	54,74
10 H	10	3,27	3,51
10 O	80	26,22	26,48
KO	47,2	15,46	15,27
$C^{28}H^{10}O^{10}$,KO	305,2	100,00	100,00

b. *Fünfviertel?* — *Darstellung vergl. oben.* — Goldgelbe, seidenglänzende Nadeln, durch Auswaschen mit Weingeist zu reinigen. — Verliert bei 100° 16,27 Proc. Wasser (32 At. = 16,30 Proc. HO). BAUMERT.

	Bei 100°.		BAUMERT.
5 $C^{28}H^{10}O^{10}$	1290	87,23	
4 KO	188,8	12,77	13,11
$5C^{28}H^{10}O^{10}$,4KO	1478,8	100,00	

c. *Zweifach.* — Man vermischt weingeistige Gentiansäure mit wässrigem kohlensauren Kali, so dass sich keine Säure ausscheidet, verdunstet und zieht den Rückstand mit Weingeist von 90 Proc. aus, wo nach längerem Stehen sternförmig vereinigte, goldgelbe Nadeln anschiessen. Diese verlieren bei 100° 4,67 Proc. Wasser (3 At. = 4,5 Proc. HO). BAUMERT.

	Bei 100°.		BAUMERT.
2 $C^{28}H^{10}O^{10}$	516	91,62	
KO	47,2	8,38	8,4
$2C^{28}H^{10}O^{10}$,KO	563,2	100,00	

Gentiansaures Natron. — Die Natronsalze der Gentiansäure halten auf 1 At. Natron 1, $1\frac{1}{2}$, $\frac{7}{4}$ und 3 At. Säure. — Sie krystallisiren leicht in goldgelben, alkalisch reagirenden Nadeln; diejenigen mit Krystallwasser verwittern an der Luft. Sie lösen sich leicht in Wasser und Weingeist, aber werden durch viel Wasser oder durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist in Gentiansäure und Natron zerlegt. Sie werden vollständig durch Kohlensäure zerlegt.

a. *Einfach-saures.* — Die weingeistige Lösung von b. wird mit kohlensaurem Natron zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit kochendem absoluten Weingeist ausgezogen. Die durch einmaliges Umkrystallisiren gereinigten Krystalle sind goldgelb und verwittern an der Luft, sie verlieren bei 100° 20,14 Proc. Wasser (8 At. = 19,93 Proc. HO) und werden braun. — Wird auch durch Auflösen von Gentiansäure in Natronlauge, Verdunsten und Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Weingeist erhalten. BAUMERT. Vergl. auch c.

	Getrocknet.		BAUMERT.
28 C	168	58,08	58,04
10 H	10	3,45	3,72
10 O	80	27,66	27,30
NaO	31	10,81	10,94
$C^{28}H^{10}O^{10}$,NaO	289	100,00	100,00

b. *Anderthalb-saures.* — Man kocht Gentiansäure mit Weingeist von 90 Proc. und kohlensaurem Natron, so lange sich noch etwas löst, und krystallisirt die beim Erkalten abgeschiedenen Nadeln 1 Mal aus absolutem Weingeist um. Hält kein Krystallwasser. BAUMERT.

	Krystalle.		BAUMERT.
84 C	504	60,25	59,60
30 H	30	3,67	3,88
30 O	240	28,61	29,25
2 NaO	62	7,47	7,27
$3C^{28}H^{10}O^{10}$,2NaO	836	100,00	100,00

c. *Siebenviertel?* — Verdunstet man die Lösung von Gentiansäure in Aetznatron fast ganz und löst den krystallischen Rückstand in Weingeist von 30°, so werden beim Erkalten lange goldgelbe Nadeln erhalten, die bei 100° röthlich werden und 23 Proc. an Gewicht verlieren. Sie lösen sich in 15,7 Th. kaltem, 10,7 Th. kochendem Weingeist von 30°, welche Lösung beim Erkalten Gentiansäure ausscheidet. Sie werden auch durch Wasser und durch Kohlensäure zerlegt, die durch letztere gefällte Gentiansäure ist weiss, aber wird beim Trocknen gelb. LECONTE.

	Nach BAUMERT.		LECONTE.
$7C^{28}H^{10}O^{10}$	1806	93,58	
4 NaO	124	6,42	6,81
$7C^{28}H^{10}O^{10}$,4NaO	1930	100,00	

d. *Dreifach-saures.* — Man verdunstet das Gemisch von weingeistiger Gentiansäure mit soviel wässrigem kohlensauren Natron, als ohne Ausscheidung von Gentiansäure zugesetzt werden kann, zur Trockne und zieht mit Weingeist aus. — Krystalle, die bei 100° 10,12 Proc. Wasser (10 At. = 10,05 Proc. HO) verlieren. BAUMERT.

	Bei 100°.		BAUMERT.
$3C^{28}H^{10}O^{10}$	774	96,15	
NaO	31	3,85	4,08
$3C^{28}H^{10}O^{10}$,NaO	805	100,00	

Gentiansaurer Baryt. — *Halb.* — Aus weingeistiger Gentiansäure fällen wässriger salzsaurer oder essigsaurer Baryt nichts oder nur Gentiansäure. — Man fällt weingeistige Gentiansäure mit Barytwasser, wäscht und trocknet die orangefarbenen Flocken bei Luftabschluss neben Vitriolöl und Aetzkalk. Zieht rasch Kohlensäure aus der Luft an. BAUMERT.

	Flocken.		BAUMERT.
$C^{28}H^{10}O^{10}$	258	62,76	
2BaO	153	37,24	37,80
$C^{28}H^{10}O^{10}$,2BaO	411	100,00	

GERHARDT (*Traité*, 3,784) und WELTZIEN (*Verbind.* 591) nehmen 2 At. Wasser in der Verbindung an.

Gentiansaures Bleioxyd. — *Basisch.* Ammoniakalischer Bleizucker und Bleiessig fällen aus weingeistiger Gentiansäure orangefarbene Flocken. — Fügt man zu weingeistiger Gentiansäure Ammoniak, dann Bleizucker, so dass noch ein Theil der Säure gelöst bleibt, so wird Salz a erhalten. Bei wiederholter Darstellung fielen Salze mit weniger Bleioxyd nieder. Fällt man aus weingeistiger Gentiansäure nur einen Theil derselben mit halbessigsaurem Bleioxyd, so hat der Niederschlag die Zusammensetzung b. BAUMERT.

			BAUMERT.	
			a.	b.
28 C	168	23,86	23,60	25,30
10 H	10	1,42	1,37	1,46
10 O	80	11,36	11,58	12,00
4 PbO	448	63,36	63,45	61,24
$C^{28}H^{10}O^{10}$,4PbO	706	100,00	100,00	100,00

Für b gibt BAUMERT die Formel $3C^{28}H^{10}O^{10}$,11PbO.

Weingeistige Gentiansäure fällt *Eisenoxydsalze* rothbraun, *Kupferoxydsalze* grün.

Löst sich in 500 Th. kaltem *Weingeist* von 80°, in 90 Th. kochendem, beim Erkalten krystallisirend; in 455 Th. kaltem absoluten Weingeist und in 62,5 Th. kochendem LECONTE. — Löst sich in 2000 Th. kaltem *Aether*. LECONTE.

Sauerstoffnitrokern $C^{28}X^{2}H^{8}O^{4}$.

Binitrogentiansäure.

$$C^{28}N^{2}H^{8}O^{18} = C^{28}X^{2}H^{8}O^{4},O^{6}.$$

BAUMERT. *Ann. Pharm.* 62, 122.

Nitrogentianin.

Vergl. VII, 1109. Man trägt Gentiansäure in salpetrigsäurefreie Salpetersäure von 1,43 spec. Gew. und fällt die schön dunkelgrüne Lösung durch vorsichtig und unter Umrühren zugesetztes Wasser.

Grünes Pulver, das wenn es im Vacuum getrocknet ist, bei 100° 3,97 Proc. Wasser verliert (2 At. = 4,92 Proc. HO).

	Im Vacuum.		Baumert. Mittel.
28 C	168	45,90	45,66
2 N	28	7,65	7,76
10 H	10	2,73	2,54
20 O	160	43,72	44,04
$C^{28}X^2H^8O^{10},2Aq$	366	100,00	100,00

Kocht man Binitrogentiansäure mit *Kalilauge*, so fällt Schwefelsäure rothgelbe, in Weingeist unlösliche Flocken.

Färbt sich in Berührung mit *Ammoniak* (oder *Alkalien*) sogleich kirschroth und löst sich dann leicht in Wasser, dasselbe tiefroth färbend. Beim Ueberleiten von Ammoniakgas werden 18,8 Proc. Ammoniak aufgenommen.

Sauerstoffnitrokern $C^{28}X^3H^7O^4$.

Trinitrogentiansäure.

$$?C^{28}N^3H^7O^{22} = C^{28}X^3H^7O^4,O^6.$$

Baumert. *Ann. Pharm.* 62, 125.

Vergl. VII, 1109. Trägt man Gentiansäure in kleinen Antheilen in rothe rauchende Salpetersäure und lässt vor jedem neuen Zusatz die heftige Reaction vorübergehen, so fällt Wasser aus der rothen Lösung hellgelbes Pulver, aus mikroskopischen Säulen bestehend, das man durch Auswaschen mit heissem Wasser von beigemengten amorphen Theilen befreit. Baumert. Dieses scheint Trinitrogentiansäure zu sein. Kr.

	Bei 100°.		Baumert.	
28 C	168	42,74	42,73	41,46
3 N	42	10,69		
7 H	7	1,78	2,36	1,83
22 O	176	44,79		
$C^{28}X^3H^7O^{10}$	393	100,00		

Baumert gibt die Formeln $C^{14}N^2H^4O^{10}$ und $C^{14}N^2H^3O^{11}$ als wahrscheinlich.

Stammkern $C^{28}H^{16}$; *Sauerstoffkern* $C^{28}H^{14}O^2$.

Terebenzinsäure.

$$?C^{28}H^{14}O^8 = C^{28}H^{14}O^2,O^6.$$

Cailliot. *N. Ann. Chim. Phys.* 21, 31; *J. pr. Chem.* 42, 233; *Pharm. Centr.* 1847, 201.

Wird beim Destilliren von Terpenthinöl mit viel überschüssiger Salpetersäure nach V, 818 erhalten und durch kochendes Wasser dem Gemenge von Oxalsäure, Terebinsäure, Terephtalsäure und Terebenzinsäure entzogen, wo sie beim Erkalten der Lösung krystallisirt. Vergl. auch VI, 388.

Glänzende weisse Nadeln. Krystallisirt nie in Blättern wie Benzoesäure. Sublimirt in offenen Gefässen schon unter 100°, schmilzt bei 169° und kocht bei viel höherer Temperatur.

			CAILLIOT. Mittel.
28 C	168	68,29	67,65
14 H	14	5,68	5,58
8 O	64	26,03	26,77
$C^{28}H^{14}O^8$	246	100,00	100,00

So nach WELTZIEN (*Verbind.* Braunschw. Pag. 587), CAILLIOT's Formel ist halb so gross.

Löst sich in kochendem *Wasser* und geht leicht mit Wasserdämpfen über.

Die terebenzinsauren *Salze* gleichen den benzoesauren. — Das *Silbersalz* hält 49,5 Proc. Silberoxyd ($C^{28}Ag^2H^{12}O^8$ = 50,4 Proc. AgO). — Der Terebenzinvinester riecht nach Anis und kocht bei 130°.

Terebenzinsäure löst sich reichlich in *Weingeist* und *Aether*.

Ellagsäure.

$$C^{28}H^6O^{16} = C^{28}H^6O^{10},O^6$$

BRACONNOT. *Ann. Chim. Phys.* 9, 187; *N. Tr.* 3, 2, 400.
PELOUZE. *Ann. Chim. Phys.* 54, 356; *Ann. Pharm.* 10, 163.
GUIBOURT. *Rev. scient.* 13, 38; Ausz. *Ann. Pharm.* 48, 360. — *Rev. scient.* 14, 17. — *N. J. Pharm.* 10, 87.
MERKLEIN u. WÖHLER. *Ann. Pharm.* 55, 129; Ausz. *Compt. rend.* 21, 255.
FR. GÖBEL. *Ann. Pharm.* 79, 83.
AD. GÖBEL. *Ann. Pharm.* 83, 280.

Bezoarsäure, welcher Name jedoch auch, für Lithofellinsäure gebraucht ist. *Ellagallussäure.* — Die Angaben FR. GÖBELS über harnige Säure beziehen sich auf Ellagsäure. — Von CHEVREUL zuerst bemerkt, von BRACONNOT als eigenthümlich erkannt.

Vorkommen und Bildung. Findet sich in den Galläpfeln fertig gebildet, GUIBOURT; entsteht aus der in ihnen enthaltenen Gallengerbsäure (VII, 876) bei der weinigen Gährung, BRACONNOT; beim Zerlegen mit Säuren nach VII, 885, ROCHLEDER u. SCHWARZ, vielleicht auch mit 2fach-schwefligsaurem Ammoniak. (VII, 886). KNOP. ERDMANN erhielt durch Aussetzen von feuchter (unreiner) Gallengerbsäure an die Luft keine Spur Gallussäure, sondern nur Ellagsäure. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 26, 165). Das Filtrat eines mit salzsaurem Kalk gefällten Galläpfelabsuds, mehrere Monate in offener Flasche aufbewahrt, schied anfangs dunkles Pulver, dann in starker Kälte glänzende Schuppen aus, die sich wie ein Doppelsalz von salzsaurem und ellagsaurem Kalk verhielten. HÜNEFELD. (*J. pr. Chem.* 7, 231). — Nicht beim Erhitzen von Gallussäure mit Vitriolöl, welche Angabe VI, 314 und 323 irrthümlich ROBIQUET zugeschrieben ist.

Eine besondere Art der orientalischen Bezoare (unschmelzbar, nur theilweis löslich in kochendem Weingeist) enthält Ellagsäure. MERKLEIN u. WÖHLER. Vergl. über diese Bezoare GUIBOURT (*Rev. scient.* 14, 17), FR. GÖBEL (a. a. O.) und LUDWIG (*N. Br. Arch.* 85, 142). — Im Castoreum findet sich Ellagsäure oder eine ähnliche Säure. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 67, 361). — Aus glaucomelansaurem Kali kann wieder Ellagsäure erhalten werden, wohl gleichzeitig mit einem andern nicht bekannten Product. MERKLEIN u. WÖHLER. Vergl. VII, 496. — In der Tormentillwurzel findet sich Ellagsäure. GRISCHOW (*Kastn. Arch.* 1, 481).

Darstellung. Aus Galläpfeln. Man lässt angefeuchtetes Gallenpulver bei mässiger Wärme in weinige Gährung übergehen (wobei die Gallengerbsäure in Gallussäure, die Zersetzungsproducte des Zuckers und Ellagsäure zerfällt), presst die Masse zwischen Leinwand, kocht den Rückstand mit Wasser aus und presst die noch heisse Masse zwischen Leinwand. Die durchgelaufene, durch Ellagsäure milchig getrübte Flüssigkeit wird heiss filtrirt, wo auf dem Filter ein gelbweisses Pulver bleibt, welches Ellagsäure mit Farbstoff, gallussaurem und schwefelsaurem Kalk hält. Man digerirt dieses mit verdünnter Kalilauge, filtrirt und lässt an der Luft verdunsten, wo sich grünweisse Schuppen des Kalisalzes absetzen, die man mit Wasser auswäscht und mit verdünnter Salzsäure zerlegt. BRACONNOT. Ohne Zweifel ist es auch hier zweckmässiger nach MERKLEIN und WÖHLER's Weise die alkalische Ellagsäurelösung mit Kohlensäure zu fällen. KR. — Da aus Gemengen von Gallussäure und Ellagsäure weder erstere krystallisirt, noch letztere (die suspendirt bleibt) durch Filtriren geschieden werden kann, so zieht man das so erhaltene gelbweisse Pulver mit heissem Weingeist aus, wo die Ellagsäure zurückbleibt. Sie wird durch Auskochen mit Wasser von aller Gallussäure befreit, in verdünnter kalter Kalilauge gelöst und sogleich durch Säure gefällt. PH. BÜCHNER. (*Ann. Pharm.* 53,185). — Bei der Reinigung von Gallengerbsäure nach VII, 881 wird Ellagsäure erhalten. ROCHLEDER u. SCHWARZ. — Zieht man 100 Gr. Gallenpulver im Verdrängungsapparate 4 Mal mit einem Gemisch von 300 Th. Aether, 15 Th. Weingeist von 90 Proc. und 5 Th. Wasser aus, dann noch 2 Mal mit reinem Aether, so bilden sich 3 Schichten, deren untere syrupsförmige kleine Krystalle von Ellagsäure mit Luteogallussäure absetzt. Auch wenn man Gallen erst mit Aether, dann mit Weingeist auszieht und das weingeistige Extract mit 1 Th. Aether und 2 Th. Wasser schüttelt, so scheidet sich unter dem gerbsaurehaltigen Syrup Ellagsäure als weisses Pulver ab. GUIBOURT.

Die hier erwähnte *Luteogallussäure* GUIBOURT's, welche nach ihm die Ellagsäure in den Gallen und Bezoaren begleitet, bleibt beim Auflösen beider Säuren in Kalilauge in Lösung, wenn das ellagsaure Kali durch kohlensäurehaltige Luft gefällt wird. Aus der Lösung durch Salzsäure geschieden, bildet sie amorphen dunkelgelben Niederschlag, der auf dem Filter zum Harz zusammenklebt und sich nicht in Wasser, Weingeist und Aether löst. GUIBOURT.

Aus Bezoaren. Man übergiesst die von der Kernmasse getrennten und sehr fein zerriebenen Bezoare in einem luftdicht schliessenden und ganz anzufüllenden Gefässe mit mässig starker Kalilauge, so dass sich weder ellagsaures Kali absetzt, noch zu viel überschüssiges Kali in Anwendung kommt. Man bewegt bis zur Lösung, lässt absitzen, hebt die klare Lösung ab und leitet sogleich einen starken Strom gewaschenes Kohlensäuregas ein, wodurch ellagsaures Kali als anfangs weisser, nachher grüngrauer Niederschlag gefällt wird. Diesen sammelt man, wäscht ihn ohne aufzurühren einige Male mit kaltem Wasser und presst zwischen Löschpapier. Aus dem alkalischen Filtrat fällt sogleich zugesetzte Salzsäure noch etwas unreine Ellagsäure. Man löst das Kalisalz zur Reinigung durch Umkrystallisiren in ausgekochtem, fast kochenden Wasser, filtrirt, löst auch das rückbleibende, zuweilen blassgrüne, zuweilen gelbe, wasserfreie ellagsaure Kali durch Nachgiessen von heissem

Wasser und lässt die Lösung einige Tage stehen, wo voluminöse, fein krystallische Massen anschiessen. Diese werden abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, gepresst und durch Auflösen in heissem Wasser, und Eingiessen der Lösung in einen mässigen Ueberschuss von verdünnter Salzsäure zerlegt. Die gefällte Ellagsäure ist mit kaltem Wasser zu waschen und zu trocknen. Da alkalische Ellagsäurelösungen rasch Sauerstoff aus der Luft aufnehmen und auch bei Luftabschluss durch längeres Stehen oder Erwärmen verändert werden, so verfahre man möglichst rasch und vermeide den Luftzutritt. MERKLEIN u. WÖHLER. — Die ein Mal mit kochendem Weingeist behandelten Bezoare geben bei wiederholtem Auskochen sehr reine Ellagsäure an Weingeist ab, die beim Erkalten krystallisirt, aber viel bleibt ungelöst. GUIBOURT.

Eigenschaften. Krystallisirte Ellagsäure (vergl. unten) wird durch Erhitzen auf 200 bis 215° in wasserfreie Ellagsäure verwandelt. Diese verflüchtigt sich bei stärkerem Erhitzen, besonders im Kohlensäurestrom, ohne zu schmelzen theilweis unzersetzt und sublimirt in feinen, schwefelgelben Krystallnadeln, doch wird viel verkohlt. MERKLEIN u. WÖHLER. BRACONNOT. AD. GÖBEL.

Wasserfrei.			PELOUZE.	MERKLEIN u. WÖHLER.	Ad. GÖBEL.	ROCHLEDER u. SCHWARZ.
28 C	168	55,63	55,22	55,55	55,38	55,38
6 H	6	1,99	2,66	2,13	2,18	2,26
16 O	128	42,38	42,12	42,32	42,44	42,34
$C^{28}H^{6}O^{16}$	302	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Aus Galläpfeln, PELOUZE, ROCHLEDER u. SCHWARZ; aus Bezoaren. MERKLEIN u. WÖHLER. GÖBEL. — PELOUZE gab die Formel $C^{7}H^{2}O^{4}$; MERKLEIN u. WÖHLER's Formel, $C^{14}H^{3}O^{8}$, ist wegen der unpaaren Anzahl von Wasserstoffatomen zu verdoppeln.

Zersetzungen. 1. Beim *Erhitzen*, vergl. oben. — 2. *Verbrennt* im offenen Feuer ohne zu schmelzen und ohne Flamme, mit Funkensprühn. BRACONNOT. — 3. In *Wasser* oder Weingeist vertheilte Ellagsäure wird beim Verdunsten dieser Flüssigkeiten zur dunkelbraunen amorphen Masse. AD. GÖBEL. — 4. *Salpetrigsäuredampf*, MERKLEIN u. WÖHLER, erwärmte *Salpetersäure*, BRACONNOT, färbt Ellagsäure dunkelblutroth, unter Abscheidung rother Flocken. Bei weiterer Einwirkung wird Kleesäure und wenig künstliches Bitter erzeugt. BRACONNOT. Die gelb- bis grünbraune Lösung in Salpetersäure von 1,13 bis 1,35 spec. Gew. wird durch Wasser gelb und lässt beim Verdunsten gelbe hygroskopische Masse. Salpetersäure von 1,47 spec. Gew. löst mit rothbrauner Farbe, die Lösung wird durch Wasser roth, dann bräunlich, endlich gelb; 12 bis 16 Stunden durch Schnee erkältet, scheidet sie nach einigen Tagen helle glänzende Säulen ab, im Wasser mit vorübergehend rother Farbe löslich. FR. GÖBEL. 5. *Iod* wirkt nicht merklich auf Ellagsäure, BRACONNOT; wässrige *Iodsäure* entwickelt lebhaft Kohlensäuregas, scheidet Iod ab und bildet, wie es scheint, dieselbe amorphe zerfliessliche braune Säure, die bei längerem Einwirken von Luft entsteht. MERKLEIN u. WÖHLER. — 6. Beim Vermischen von ellagsaurem mit *unterchlorigsaurem Kali* wird glaucomelansaures Salz erzeugt. MERKLEIN u. WÖHLER.

7. Die Lösung von Ellagsäure in überschüssiger, mässig verdünnter *Kalilauge* der *Luft* dargeboten, färbt sich sogleich tief rothgelb, fast blutroth, dann wieder heller, indem sich schwarze Krystalle von

glaucomelansaurem Kali (VII, 496) bilden. MERKLEIN u. WÖHLER. Es ist nicht bekannt, was aus dem hierbei austretenden Kohlenstoff wird. — Löst man Ellagsäure in erwärmter, in zu stark oder zu wenig verdünnter Kalilauge, so verwandelt sich das entstehende glaucomelansaure Kali weiter in kohlensaures, oxalsaures und in das Kalisalz einer löslichen Säure, die (nach Beseitigung der Oxalsäure durch ein Kalksalz aus der mit Essigsäure neutralisirten Lösung) mit Bleizucker braunen Niederschlag erzeugt. Aus dem Bleisalz wird durch Hydrothion die wässrige Säure als saure Flüssigkeit erhalten, die zur braunen, zerfliesslichen amorphen Masse eintrocknet. MERKLEIN u. WÖHLER. — Aus dem durch Luftzutritt veränderten, braun und amorph gewordenen ellagsauren Kali fällen Säuren zu Anfang nur Ellagsäure, erst nach tagelangem Stehen auch schwarzbraune Flocken. AD. GÖBEL. — Ein Mal wurde Gallussäure erhalten, als Ellagsäure in Kalilauge gelöst und die Lösung mit Salzsäure zersetzt wurde. PELOUZE. Aehnliches beobachtete PH. BÜCHNER (*Ann. Pharm.* 53, 186).

Verbindungen. — *Mit Wasser.* — *Krystallisirte Ellagsäure.* Blassgelbes, leichtes Pulver, aus durchsichtigen, glänzenden, mikroskopischen Säulen bestehend. Im unreinen Zustande grünlichbraun. MERKLEIN u. WÖHLER. Durch rasches Fällen des wässrigen Kalisalzes mit Salzsäure werden hellgelbe, sehr kleine Säulen, durch langsames Zersetzen der sehr verdünnten Lösung bei 60° werden hochgelbe, seidenglänzende gekrümmte Nadeln erhalten, beide unter dem Mikroskop farblos erscheinend. AD. GÖBEL. — Spec. Gew. 1,667 bei 18°. Geschmacklos. Reagirt schwach sauer. MERKLEIN u. WÖHLER.

Verliert in der Wärme 11,7 Proc. Wasser, PELOUZE, im Mittel 10,88 Proc. MERKLEIN u. WÖHLER. (4 At. = 10,64 Proc. HO). Davon entweicht ein Theil bei 100°, die bei 120° getrocknete Säure nimmt dieses Wasser an der Luft wieder auf, nicht die vollständig bei 200° getrocknete. MERKLEIN u. WÖHLER. Die bei 120° getrocknete Säure ist $C^{28}H^{6}O^{16}+2HO$. AD. GÖBEL.

	Bei 120°.		AD. GÖBEL.
28 C	168	52,50	53,24
8 H	8	2,50	2,41
18 O	144	45,00	45,35
$C^{28}H^{6}O^{16}+2Aq$	320	100,00	100,00

Ellagsäure löst sich selbst in kochendem *Wasser* nur wenig. — Sie wird beim Uebergiessen mit *Vitriolöl* citrongelb und löst sich bei gelindem Erwärmen mit gelber Farbe, durch Zusatz oder durch Anziehen von Wasser unverändert, als krystallisirte Säure fällbar. MERKLEIN u. WÖHLER. Auch wenn die Lösung in Vitriolöl auf 140° erhitzt wurde, fällt Wasser unveränderte Ellagsäure. ROBIQUET (*J. pr. Chem.* 8,124).

Die Ellagsäure ist *zweibasisch.* Ihre Salze, $C^{28}H^{4}M^{2}O^{16}$, sind im feuchten Zustande leicht zersetzbar. Die Niederschläge, welche das wässrige Kalisalz aus Erd- und Metallsalzen fällt, sind gelbe oder braune, unter dem Mikroskop erkennbare Gemenge von amorphen Körnern, Flocken, Krystallen der gebildeten Verbindung und Nadeln von ausgeschiedener Ellagsäure. Durch Zusammenbringen von Ellagsäure mit überschüssigem Baryt-, Kalkwasser oder Magnesiahydrat, Erhitzen, Auswaschen mit kohlensäurefreiem Wasser, Weingeist und Aether werden ein hellgelbes Magnesiasalz, ein schmutzig-dunkelgelbes Kalksalz und ein lauchgrünes Barytsalz erhalten, unter dem Mikroskop als feine durchscheinende Körner und Säulen erscheinend, unlöslich in kaltem und kochendem Wasser. AD. GÖBEL.

Ellagsaures Ammoniak. — Ellagsäure löst sich wenig in wässrigem Ammoniak, aber nimmt Ammoniak daraus auf. BRACONNOT. MERKLEIN u. WÖHLER. — Die Lösung des halb-ellagsauren Kalis, mit Salmiak vermischt, liefert das Ammoniaksalz als hellolivengrünen Niederschlag, ohne dass Ammoniak frei wird. — Krystallisirte Ellagsäure verschluckt trocknes Ammoniakgas und wird unter Fortgehen von viel Wasser, aber ohne erhebliche Gewichtsveränderung in Ammoniaksalz übergeführt. Aus 100 Th. trockner Säure werden unter starker Wärmeentwicklung 113,1 Th. grüngelbes Ammoniaksalz erhalten ($C^{28}H^{6}O^{16},2NH^{3}$ = 111,2 Th.). MERKLEIN u. WÖHLER.

Ellagsaures Kali. — Ellagsäure löst sich leicht mit tief gelber Farbe in Kalilauge, durch Einleiten von Kohlensäure wird halbsaures Salz gefällt. MERKLEIN u. WÖHLER. Dieses zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus Wasser, so dass schwerer lösliche Salze gewonnen werden, wobei der Kaligehalt abnimmt, der Gehalt an Säure grösser wird. AD. GÖBEL. Die feuchten Kalisalze sind durch Kohlensäure und Luft leicht zersetzbar. Vergl. oben.

a. *Mit 3 At. Kali.* — Uebergiesst man Ellagsäure oder halb-ellagsaures Kali mit weingeistigem Kali, so wird ein tief citrongelbes Pulver erhalten, aus mikroskopischen, gelben, durchsichtigen Säulen bestehend. Dieses bei Luftabschluss mit Weingeist gewaschen, gepresst und im Vacuum über Vitriolöl getrocknet, hält 34 Proc. Kali, der Formel $C^{28}H^{4}K^{2}O^{16},KO$ (Rechnung 33,2 Proc. KO) entsprechend. — Wird an der Luft schwarzgrün und zu einem Gemenge von halb-ellagsaurem und kohlensaurem Salz. Löst sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist. MERKLEIN u. WÖHLER.

b. *Halbsaures.* — Darstellung VII, 1115. Das mit Wasser gewaschene Salz zersetzt sich beim Trocknen rasch, daher man nach einander mit Wasser, absolutem Weingeist und Aether aussüsst, und bei 30 bis 40° trocknet, wo keine Veränderung erfolgt. AD. GÖBEL. — Sehr leichte, lockere, papierähnliche Masse, aus mikroskopischen langen Säulen bestehend, meist wegen einiger Zersetzung grüngrau oder grüngelb, seltener blassgelb gefärbt. Wasserhaltig, wird beim Kochen in seiner gesättigten Lösung wasserfrei und gelb. Verglimmt beim Erhitzen, ohne riechende Producte zu liefern. — Löst sich wenig in kaltem, reichlich mit grüngelber Farbe in heissem Wasser. MERKLEIN u. WÖHLER. Neutral. AD. GÖBEL.

Bei 150 bis 215°.			MERKLEIN u. WÖHLER. Mittel.	AD. GÖBEL.
28 C	168	44,39	44,28	45,16
4 H	4	1,06	1,33	1,16
14 O	112	29,59	29,91	29,35
2 KO	94,4	24,96	24,48	24,33
$C^{28}H^{4}K^{2}O^{16}$	378,4	100,00	100,00	100,00

AD. GÖBEL beschreibt noch ein Salz mit 28,94 Proc. Kali, wie b erhalten. Durch Umkrystallisiren von b erhielt er ein dunkelgrünes, feinkrystallisches Salz, schwerer als b in Wasser löslich, das bei 215° 45,28 Proc. C, 1,16 H,

20,98 KO und 32,58 O hielt, der Formel $3C^{28}H^4O^{14}, 5KO + HO$ entsprechend (Rechn. 45,96 Proc. C, 1,18 H, 21,48 KO und 31,38 O).

Ellagsaures Natron. a. *Mit 3 At. Natron?* — Die tiefgelbe Lösung von Ellagsäure in siedender Natronlauge, bei Luftabschluss erkältet, scheidet voluminöse, schön citrongelbe Warzen ab, leicht löslich in Wasser und leicht sich schwärzend. — b. *Halbsaures.* — Aus derselben Lösung scheidet Kohlensäuregas hochgelbes Krystallpulver mit 17,3 Proc. Natrongehalt, noch schwerer löslich als das Kalisalz. ($C^{28}H^4Na^2O^{16}$ = 17,99 Proc. NaO). MERKLEIN u. WÖHLER.

Ellagsaurer Baryt. — Ellagsäure färbt sich beim Uebergiessen mit Barytwasser tief citrongelb, ohne sich zu lösen. Das gebildete Salz wird an der Luft unter Aufnahme von Kohlensäure dunkelpistaziengrün, es hält bei 140° 45,35 Proc. Baryt, der Formel $C^{28}H^4O^{14},3BaO$ (Rechn. 44,6 Proc. BaO) entsprechend. MERKLEIN u. WÖHLER.

Das *Kalksalz* verhält sich dem Barytsalz ähnlich. — Aus Kalkwasser nimmt Ellagsäure allen Kalk in sich auf.

Ellagsäure wird beim Uebergiessen mit *salzsaurem Eisenoxyd* grünlich, endlich schwarzblau wie Tinte, ohne Niederschlag abzuscheiden. Das Gemisch, mit schwefliger Säure vermischt, wird bald zur Gallerte, die sich dann verflüssigt, entfärbt und krystallische Ellagsäure abscheidet. — Beim Erwärmen mit weingeistigem Eisenchlorid wird Ellagsäure zur schön tiefblauen, sehr aufgequollenen Masse, die nach dem Trocknen schwarz, unlöslich in Wasser ist und an Salzsäure unter Ausscheidung von Ellagsäure Eisenoxydoxydul abgibt. MERKLEIN u. WÖHLER.

Ellagsaures Bleioxyd. — Beim Vermischen von weingeistiger Ellagsäure mit weingeistigem Bleizucker wird gelber, amorpher Niederschlag erhalten, der beim Trocknen dunkel olivengrün wird. Hält 63 Proc. Bleioxyd ($C^{28}H^4Pb^2O^{16}$=61 Proc. PbO). MERKLEIN u. WÖHLER.

Ellagsäure löst sich wenig in *Weingeist*, nicht in *Aether*. MERKLEIN u. WÖHLER.

Stammkern $C^{28}H^{18}$; *Sauerstoffkern* $C^{28}H^{10}O^6$.

Morindon.

$$C^{28}H^{10}O^{10} = C^{28}H^{10}O^8,O^2.$$

ANDERSON. *Chem. Gaz.* 1848, 313; *Ann. Pharm.* 71, 323; *J. pr. Chem.* 47, 437; *N. J. Pharm.* 18, 249.

Sublimirt sich beim Erhitzen des Morindins in mikroskopischen, langen 4seitigen Nadeln mit schiefer Endfläche, äusserst schön und satt roth. Man wäscht die Nadeln mit Aether und trocknet bei 100°.

			ANDERSON.
28 C	168	65,12	65,81
10 H	10	3,87	4,18
10 O	80	31,01	30,01
$C^{28}H^{10}O^{10}$	258	100,00	100,00

Die Formel ist unsicher. — Vielleicht einerlei mit Alizarin (VII, 124). ROCHLEDER (*Wien. Acad. Ber.* 7, 806). Isomer mit Gentiansäure (VII, 1108).

Löst sich nicht in kaltem und heissem *Wasser*. — Löst sich in *Vitriolöl* mit schön violetter Farbe, durch Wasser fällbar. — Löst sich in *Alkalien* mit prächtig violetter Farbe. — Fällt in ammoniakalischer Lösung *Barytwasser* kobaltblau, *Alaunlösung* roth.

Löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*, beim Verdunsten krystallisirend. — Färbt mit Alaunerde gebeizte Zeuge tief rosenroth, mit Eisenoxydsalzen gebeizte violett und schwarz, beide wenig haltbar.

Gepaarte Verbindung des Morindons?

Morindin.

$C^{28}H^{15}O^{15}$?

ANDERSON. *Trans. of the royal Soc. of Edinb.* 16, 435; *Chem. Gaz.* 1848, 313; *Compt. chim.* 1849, 35; *N. J. Pharm.* 18, 249; *Ann. Pharm.* 71, 216; *J. pr. Chem.* 47, 431.

Der gelbe Farbstoff der Wurzel von *Morinda citrifolia* (VIII, 56).

Darstellung. Man kocht die Wurzelrinde mit 6 Theilen Weingeist aus und filtrirt heiss. Beim Erkalten scheidet sich Morindin mit rothem Farbstoff gemengt aus, von welchem ersteren bei wiederholtem Auskochen der Rinde noch mehr und reineres erhalten wird. Dieses wird aus Weingeist von 50 Proc., dann zur Entfernung von Aschenbestandtheilen noch aus salzsäurehaltigem Weingeist umkrystallisirt.

Eigenschaften. Schwefelgelbe, feine, seidenglänzende Nadeln. Scheidet sich aus der Lösung in kochendem Wasser beim Erkalten als Gallerte.

	Bei 100°.		ANDERSON. Mittel.
28 C	168	55,44	55,43
15 H	15	4,95	5,11
15 O	120	39,61	39,46
$C^{28}H^{15}O^{15}$	303	100,00	100,00

Vielleicht einerlei mit Ruberythrinsäure (VII, 988). ROCHLEDER (*Wien. Acad. Ber.* 7, 806).

Zersetzungen. Schmilzt beim *Erhitzen* zur dunkelbraunen Flüssigkeit, kommt ins Kochen und entwickelt orangefarbene Dämpfe von Morindon, die sich zu rothen Nadeln verdichten, während Kohle bleibt. — Löst sich in *Vitriolöl* mit Purpurfarbe, worauf Wasser nach einigem Stehen gelbe, in Ammoniak mit violetter Farbe lösliche Flocken fällt, wohl Morindon. — Löst sich in kalter *Salpetersäure* von 1,38 spec. Gew. mit tiefbraunrother Farbe, die Lösung entfärbt sich beim Erhitzen unter Entwicklung rother Dämpfe und hält auch nach dem Kochen keine Oxalsäure gebildet.

Verbindungen. Löst sich wenig mit gelber Farbe in kaltem *Wasser*, leicht in kochendem. Vergl. oben. Löst sich in wässrigen *Alkalien* mit orangerother Farbe. — Fällt *Baryt-*, *Strontian-* und *Kalklösungen* roth, *Alaunlösung* röthlich. Die weingeistige Lösung färbt *salzsaures Eisenoxyd* dunkelbraun, ohne Fällung, die ammoniakalische Lösung erzeugt damit braunen Lack. — Aus *Bleiessig*

fällen Morindinlösungen scharlachrothe Flocken, die beim Auswaschen mit Wasser Farbstoff verlieren.

Löst sich wenig in kaltem absoluten *Weingeist*, reichlich in verdünntem kochenden. Löst sich nicht in *Aether*. — Färbt für Türkischroth gebeizte Zeuge dauerhaft rothbraun.

Stammkern $C^{28}H^{24}$; *Sauerstoffkern* $C^{28}H^{18}O^{6}$.

Maynasharz oder Maynaresin.

$$C^{28}H^{18}O^{8} = C^{28}H^{18}O^{6},O^{2}?$$

Lewy. *Compt. rend.* 18, 242; *N. Ann. Chim. Phys.* 10, 374; Ausz. *Ann. Pharm.* 52, 404.

Das aus Einschnitten in den Stamm von *Cholophyllum caloba* oder *longifolium* (VIII, 34), eines Baumes der amerikanischen Provinz Maynas, ausfliessende Harz wird aus kochendem Weingeist in Krystallen erhalten.

Eigenschaften. Schöne, gelbe Säulen des 2- und 1-gliedrigen Systems. Combination der rhombischen Säule u mit den graden Abstumpfungen m und t (Fig. 97), den 4 Octaederflächen h, der denselben zugehörigen schiefen Endfläche f und Klinodoma *a* (Fig. 99). u : m = 119°; u : *a* = 98° 45′ ungef.; t : f = 139° 35; t : u = 150° 30′. De la Provostaye. Spec. Gew. 1,12. Schmilzt bei 105° zum durchsichtigen Glase, das erst bei etwa 90° wieder erstarrt.

			Lewy. Mittel.
28 C	168	67,20	67,47
18 H	18	7,20	7,30
8 O	64	25,60	25,23
$C^{28}H^{18}O^{8}$	250	100,00	100,00

Liefert bei der *trocknen Destillation* brenzliches Oel und lässt Kohle. — Wird durch *Brom* und *Chlor* langsam angegriffen. — Warme *Salpetersäure* von 1,33 spec. Gew. bildet unter Entweichen von viel rothen Dämpfen Buttersäure, Oxalsäure und in Wasser lösliche Krystalle, die Kalksalze nicht fällen. — Rauchende Salpetersäure löst unter heftiger Einwirkung und erzeugt eine durch Wasser fällbare, gelbe amorphe Säure, die sich in Weingeist und Aether löst. — Beim Erhitzen mit *zweifach-chromsaurem Kali* und Schwefelsäure entweichen Kohlensäure und Ameisensäure.

Löst sich nicht in *Wasser;* in *Vitriolöl* mit schön rother Farbe, durch Wasser unverändert fällbar. — Löst sich leicht in *Ammoniakwasser* und in wässrigen *Alkalien*. Aus der von überschüssigem Ammoniak befreiten ammoniakalischen Lösung fällt *salpetersaures Silberoxyd* ein Silbersalz, das nicht von constanter Zusammensetzung erhalten wird.

Löst sich leicht in *Weingeist*, *Aether*, *Essigsäure*, *flüchtigen* und *fetten Oelen*.

Sauerstoffkern $C^{28}H^{16}O^{8}$.

Physalin.

$$C^{28}H^{16}O^{10} = C^{28}H^{16}O^{8},O^{2}.$$

DESSAIGNES u. CHAUTARD. *N. J. Pharm.* 21, 24; *N. Repert* 1, 216; *J. pr. Chem.* 55, 323.

Der Bitterstoff der *Physalis Alkekengi* (VIII, 59).

Darstellung. Man erschöpft die Blätter mit kaltem Wasser, versetzt den Auszug mit etwa 20 Gr. Chloroform auf 1 Liter Flüssigkeit, schüttelt 10 Minuten, giesst nach dem Absitzen des Chloroforms die überstehende Flüssigkeit ab und behandelt sie nochmals mit derselben Menge Chloroform. Man lässt das Chloroform verdunsten, löst den Rückstand in heissem Weingeist, schüttelt mit Thierkohle, fällt das Filtrat mit Wasser und wäscht den Niederschlag.

Leichtes, weisses oder schwach gelbliches Pulver, das beim Reiben electrisch wird, auch unter dem Mikroskop nicht krystallisch erscheint uud anfangs schwach, hintennach dauernd bitter schmeckt.

	Im Vacuum.		DESSAIGNES u. CHAUTARD. Mittel.
28 C	168	63,64	63,67
16 H	16	6,06	6,31
10 O	80	30,30	30,02
$C^{28}H^{16}O^{10}$	264	100,00	100,00

Erweicht bei etwa 180°, wird bei 190° teigartig flüssig, färbt sich bei stärkerem *Erhitzen*, schäumt auf und verbrennt ohne Rückstand.

Löst sich sehr wenig in kaltem und etwas mehr in kochendem *Wasser*. — Löst sich sehr wenig in verdünnten *Säuren* und verbindet sich nicht mit ihnen. — Löst sich leicht in wässrigem *Ammoniak* und bleibt beim Verdunsten unverändert zurück.

Weingeistiges Physalin fällt aus ammoniakalischer *Bleizuckerlösung* gelbe Flocken, die nach dem Waschen und Trocknen im Vacuum 54,34 Proc. Bleioxyd halten, also wohl $C^{28}H^{15}O^{9}$,3PbO sind (Rechnung = 56,70 Proc. PbO).

Wird aus der weingeistigen Lösung nicht durch ammoniakalischen *Silbersalpeter* gefällt.

Löst sich leicht in *Weingeist* und *Chloroform*, wenig in *Aether*.

Gentiogenin.

$$C^{28}H^{16}O^{10} = C^{28}H^{16}O^{8},O^{2}.$$

KROMAYER. *N. Br. Arch.* 110, 37.

Wird beim Kochen von Enzianbitter mit verdünnten Säuren neben gährungsfähigem Zucker erhalten. — Man erhitzt die Lösung des Enzianbitters in etwa 4 Th. Wasser mit verdünnter Salzsäure ¼ Stunde im Wasserbade und sammelt die beim Erkalten und

Verdünnen niederfallenden gelbbraunen Flocken. Durch Einengen des Filtrats, Ausziehen des Rückstandes mit Weingeist und Vermischen des eingeengten weingeistigen Auszuges mit Wasser wird noch etwas Gentiogenin ausgeschieden. — Bei längerem Kochen mit verdünnten Säuren wird nur wenig Gentiogenin erhalten, wohl weil es in einen in Wasser löslichen Körper übergeht.

Amorphes, gelbbraunes Pulver von bitterem Geschmack. Luftbeständig. Neutral.

Bei 100°.			Kromayer.
28 C	168	63,64	63,10
16 H	16	6,06	6,93
10 O	80	30,30	29,64
$C^{28}H^{16}O^{10}$	264	100,00	100,00

Schmilzt beim *Erhitzen* auf Platinblech und verbrennt. — Reducirt aus kochender ammoniakalischer *Silberlösung* Metall.

Lufttrocknes Gentiogenin verliert bei 100° 7,02 Proc. Wasser (2 At = 6,38 Proc.). — Löst sich wenig in kaltem Wasser und ballt in kochendem zum Harz zusammen.

Löst sich in conc. *Mineralsäuren* und in wässrigen *Alkalien* mit brauner Farbe. Wird durch *salzsaures Eisenoxyd* nicht verändert, durch *Bleisalze* nicht gefällt.

Löst sich leicht in *Weingeist*, ziemlich leicht in *Aetherweingeist*.

Glucosid des Gentiogenins.

Enzianbitter.

$C^{40}H^{30}O^{24}$?

Kromayer. *Die Bitterstoffe.* Erlangen 1861, 105. — *N. Br. Arch.* 110, 27.

Gentianin. Gentiopikrin. — Der Bitterstoff der Wurzel von *Gentiana lutea* (VIII, 58), wurde früher mit der Gentiansäure (VII, 1108) verwechselt, von Braconnot (*J. Phys.* 84, 347), Dulk (*N. Br. Arch.* 15, 225; *Berz. Jahresber.* 19, 552), Leconte (*J. Pharm.* 23, 467), Mouchon (*Pharm. Viertelj.* 8, 133) und Leibundgut (*N. Br. Arch.* 107, 132) im unreinen extractförmigen Zustande, von Kromayer rein erhalten.

Darstellung. Aus den frischen Enzianwurzeln, da nur diese, nicht die getrockneten, krystallisirtes Bitter liefern. Man zieht die mit kaltem Wasser gewaschenen, zerschnittenen Wurzeln 2 Mal mit warmem Weingeist von 70° aus, destillirt von den Tincturen fast allen Weingeist ab und engt den Rückstand ein, bis er $^1/_{12}$ der angewandten Wurzeln beträgt. Man zertheilt das Extract in der 3fachen Menge Wasser, behandelt die Lösung 2 Mal mit gekörnter Knochenkohle, wodurch fast alles Bitter auf diese niedergeschlagen wird, wäscht die Kohle mit kaltem Wasser, so lange das Ablaufende noch gefärbt erscheint, trocknet sie bei gelinder Wärme und kocht sie mit Weingeist von 80° aus. Die weingeistige Tinctur durch Abdestilliren und Erwärmen des Rückstandes von allem Weingeist befreit, scheidet beim Erkalten, mehr noch beim Verdünnen mit Wasser, Harz ab, das man beseitigt, worauf das Filtrat mit geschlämmtem Bleioxyd einige Stunden im Wasserbade digerirt wird. Man verdünnt mit einigem Wasser, filtrirt heiss, ent-

fernt das Blei durch Einleiten von Hydrothion und Filtriren der heissen Flüssigkeit, verdunstet das hellbraune Filtrat zum Syrup und schüttelt letzteren mit Aether. Nach eintägiger Berührung erstarrt das Gemenge zur Krystallmasse, die man presst und aus wenig heissem Wasser mit Hülfe von wenig Kohle umkrystallisirt. — Ein Theil des Enzianbitters bleibt beim Behandeln des wässrigen Extracts mit Knochenkohle in Lösung und kann durch Ausfällen der Lösung mit Bleiessig, Befreien des Filtrats von Blei mit Hydrothion, Eindampfen zum Syrup, Auflösen des Syrups in Weingeist, Vermischen mit Aether (der Zucker ausscheidet) und Verdunsten der ätherweingeistigen Lösung zum Syrup gewonnen werden. Auch hier schüttelt man den Syrup mit Aether und reinigt die entstehende Krystallmasse wie oben. — 6 Pfd. frische Wurzeln liefern 4 Gr. Bitter.

Eigenschaften. Die Nadeln des gewässerten Enzianbitters (vergl. unten) werden durch Erhitzen auf 100° wasserfrei erhalten. Schmilzt bei 120 bis 125° zur braunen Flüssigkeit, die beim Erkalten zur amorphen braunen, zum weissen Pulver zerreiblichen Masse erstarrt. — Schmeckt stark und rein bitter. Neutral. Stickstofffrei.

	Bei 100°.		KROMAYER.
40 C	240	51,95	52,03
30 H	30	6,49	6,47
24 O	192	41,56	41,50
$C^{40}H^{30}O^{24}$	462	100,00	100,00

Die Richtigkeit der Formel ist zweifelhaft. KR.

Zersetzungen. 1. Bräunt sich beim *Erhitzen* auf Platinblech mit Geruch nach Caramel und verbrennt vollständig. — 2. Die farblose Lösung in conc. *Salpetersäure* wird beim Erhitzen gelb und scheidet auf Wasserzusatz gelbe Flocken aus; beim Kochen wird Oxalsäure gebildet. — 3. *Vitriolöl* löst Enzianbitter zur farblosen Flüssigkeit, die bei gelindem Erwärmen prächtig carminroth gefärbt, auf Wasserzusatz in grauen Flocken gefällt wird. — 4. Durch Kochen mit *verdünnter Schwefelsäure* oder *Salzsäure* wird Enzianbitter unter Ausscheidung gelblicher Flocken von Gentiogenin und Bildung von gährungsfähigem Zucker zerlegt. Auch Oxalsäure und Essigsäure, nicht aber Bierhefe, bewirken die Spaltung. $C^{40}H^{30}O^{24} = C^{28}H^{16}O^{10} + C^{12}H^{12}O^{12} + 2HO$. Aus 100 Th. trocknem Enzianbitter wurden 31,9, 33,8 und 40,2 Proc. Zucker erhalten. (Rechnung 38,9 Proc. $C^{12}H^{12}O^{12}$.) — 5. Enzianbitter wird durch *salzsaures Eisenoxyd* nicht verändert und scheidet aus *Kupferoxyd-Kali* kein Oxydul. Es reducirt aus kochendem ammoniakalischen *Silbersalpeter* Metall.

Verbindungen. — *Mit Wasser.* — *Krystallisirtes Enzianbitter.* Farblose, strahlig vereinigte Nadeln, die an der Luft verwittern, und sich mit einer weissen Rinde bedecken. Verliert bei 100° im Mittel 2,56 Proc. Wasser, 1½ Atomen (Rechnung = 2,88 Proc. HO) oder vielleicht 2 Atomen (der nicht verwitterten Krystalle) entsprechend.

Löst sich leicht in Wasser und krystallisirt beim Stehen der syrupsdicken Lösung am warmen Orte.

Löst sich in kaltem wässrigen *Ammoniak* ohne Färbung, in erhitztem mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Säuren nicht verschwindet. — Löst sich mit gelber Farbe in *Kali-* und *Natronlauge*.

Löst sich in kaltem wässrigen, erst in erhitztem absoluten *Weingeist*, nicht in *Aether*.

Stammkern $C^{28}H^{26}$.

Sauerstoffkern $C^{28}H^{24}O^{2}$.

Lichesterinsäure.

$$?C^{28}H^{24}O^{6} = C^{28}H^{24}O^{2},O^{4}.$$

SCHNEDERMANN u. KNOP. *Ann. Pharm.* 55, 149 u. 159; *J. pr. Chem.* 36, 117; *Pharm. Centr.* 1845, 858.

Lichenstearinsäure.

Vorkommen. In der *Cetraria islandica* (VIII, 96). SCHNEDERMANN u. KNOP. — Im Fliegenschwamm (*Agaricus muscarius*, VIII, 98) findet sich eine mit Lichesterinsäure übereinkommende Säure, die aus der weingeistigen Lösung des Extracts durch Wasser gefällt wird. BOLLEY (*Ann. Pharm.* 86, 50).

Darstellung. Man kocht isländisch Moos eine Viertelstunde mit Weingeist und etwas kohlensaurem Kali, seiht ab, versetzt mit überschüssiger Salzsäure und dem 4- bis 5-fachen Maass Wasser, wäscht den Niederschlag mit Wasser und kocht ihn 3 bis 4 Mal mit Weingeist von 42 bis 45 Proc. aus. Die erkalteten Lösungen scheiden ein Gemenge von Lichesterinsäure, Cetrarsäure und einem dritten Körper aus, aus dem kochendes Steinöl die Lichesterinsäure löst und beim Erkalten, vollständiger bei theilweisem Abdestilliren absetzt. Reinigung durch Umkrystallisiren aus Weingeist mit Hülfe von Thierkohle.

Eigenschaften. Lockere, weisse Masse, aus feinen perlglänzenden Krystallblättchen bestehend. Wird aus sehr wässrigem Weingeist in kleinen rhombischen Tafeln, bei Concentration der Lösung theilweis in Oeltropfen erhalten. — Geruchlos. Schmeckt ranzig kratzend, nicht bitter. Schmilzt bei etwa 120° ohne Gewichtsverlust und erstarrt krystallisch. Nicht flüchtig. Stickstofffrei.

			SCHNEDERMANN u. KNOP. Mittel.
28 C	168	70,00	70,44
24 H	24	10,00	10,08
6 O	48	20,00	19,48
$C^{28}H^{24}O^{6}$	240	100,00	100,00

So nach STRECKER (*Ann. Pharm.* 67, 54), nach SCHNEDERMANN u. KNOP $C^{28}H^{25}O^{6}$.

Löst sich durchaus nicht in *Wasser*.

Die *lichesterinsauren Salze* sind luftbeständig, durch Säuren unter Ausscheidung von Lichesterinsäure zerlegbar. Ihre Lösungen schäumen beim Kochen.

Lichesterinsaures Ammoniak. — Die leicht erfolgende Lösung der Säure in warmem wässrigen Ammoniak gesteht beim Erkalten zur weissen, fadenziehenden Gallerte, in der das Mikroskop lange, höchst feine Krystalle erkennt. Nach dem Trocknen weiss und

seidenglänzend, nicht vollständig löslich in warmem Wasser unter Verlust von Ammoniak.

Lichesterinsaures Kali. — Die durch Einengen concentrirte Lösung der Säure in wässrigem kohlensauren Kali scheidet gelbliche, der Schmierseife ähnliche Flocken aus, die sich nicht in alkalischen Flüssigkeiten, aber in reinem Wasser lösen. Verdunstet man zur Trockne, so zieht kochender absoluter Weingeist aus dem Rückstande das Salz, das sich zum Theil beim Erkalten als undeutlich krystallisches Pulver, zum Theil beim Einengen als Syrup abscheidet. — Löst sich leicht in Wasser zur schwach alkalischen Flüssigkeit, die wie Seife schmeckt und beim Kochen schäumt.

Lichesterinsaures Natron. — Wird wie das ähnliche Kalisalz erhalten. Aus der conc. wässrigen Lösung scheiden sich beim Stehen weisse Körner.

Lichesterinsaurer Baryt. — Wird aus dem wässrigen Natronsalz durch lösliche Barytsalze als grauweisser Niederschlag gefällt, der in kochendem Wasser zusammenballt.

Im Wasserbade.			Schnedermann u. Knop.
28 C	168	54,63	54,95
23 H	23	7,48	7,53
5 O	40	13,34	12,76
BaO	76,5	24,55	24,76
$C^{28}H^{23}BaO^6$	307,5	100,00	100,00

Lichesterinsaures Bleioxyd. — Bleizucker fällt aus dem wässrigen Natronsalz weisse Flocken, die beim Kochen der Flüssigkeit zur gelben halbflüssigen Masse schmelzen. — Brüchig, zwischen den Fingern erweichend, bei 100° halbflüssig. Scheint sich schon bei 100° zu zersetzen.

			Schnedermann u. Knop.
28 C	168	49,01	49,50
23 H	23	6,71	6,87
5 O	40	11,67	11,54
PbO	112	32,61	32.09
$C^{28}H^{23}PbO^6$	343	100,00	100,00

Lichesterinsaures Silberoxyd. — Wird aus dem Natronsalz durch salpetersaures Silber als grauweisser, am Lichte sich violett färbender Niederschlag gefällt, der in kochendem Wasser zusammenbackt. — Zersetzt sich unter 100°.

	Lufttrocken.		Schnedermann u. Knop.
$C^{28}H^{23}O^5$	231	66,55	68,16
AgO	116	33,45	31,84
$C^{28}H^{23}AgO^6$	347	100,00	100,00

Lichesterinsäure löst sich leicht in *Weingeist*, *Aether*, *flüchtigen* und *fetten Oelen*.

Sauerstoffkern $C^{28}H^{18}O^{8}$.

Olivil.

$$C^{28}H^{18}O^{10} = C^{28}H^{18}O^{8},O^{2}.$$

PELLETIER. *Ann. Chim. Phys.* 3, 105; *J. Pharm.* 2, 306. — *Ann. Chim. Phys.* 51, 196; *Schw.* 67, 91; *Ann. Pharm.* 6, 31.
SOBRERO. *N. J. Pharm.* 3, 286; *J. pr. Chem.* 29, 479. — *Ann. Pharm.* 54, 67.

Olivile. — Von PELLETIER 1816 entdeckt.

Vorkommen. Im Gummi des Olivenbaumes (VIII. 47), welches ausserdem Harz und etwas Benzoesäure enthält. PELLETIER. Das Olivenbaumgummi hält ausser Olivil ein in Aether und heissem Weingeist lösliches Harz, ein zweites Harz, wenig löslich in Aether, aber leicht in kaltem und heissem Weingeist und ein in beiden Flüssigkeiten unlösliches Gummi. SOBRERO. Vergl. über Olivenbaumharz auch TROMMSDORFF (*N. Tr.* 19, 2, 42).

Durch Ausziehen von Olivenblättern mit verdünnter Salzsäure, Einengen des Absuds, Ausfällen mit Ammoniak, Auflösen des Niederschlages in verdünnter Salzsäure und Fällen mit Magnesia erhielt LANDERER (*Repert.* 57, 205) einen Niederschlag, der an Weingeist Krystalle abgab, von bitterem, unangenehmen Geschmack, unlöslich in Wasser, aber löslich in verdünnten Säuren ohne krystallisirbare Verbindungen zu bilden. Ferner wurden Krystalle erhalten, als LANDERER den weingeistigen Absud frischer Olivenblätter zum Extract verdampfte, mit verdünnter Essigsäure aufnahm, die essigsaure Lösung mit etwas Bleizucker versetzte, die vom Niederschlage befreite Flüssigkeit mit Hydrothion von Blei befreite und verdunstete. Diese Krystalle sind zerfliesslich, schmelzen beim Erhitzen im Platinlöffel mit Gewürzgeruch und lassen verbrennliche Kohle. — Später erhielt LANDERER (*Repert.* 72, 348) auch aus den unreifen Oliven Krystalle, die er ebenfalls nicht weiter untersuchte.

Darstellung. Man digerirt das feingepulverte Olivenbaumgummi mit Aether, der Harz aufnimmt, und kocht den Rückstand mit Weingeist von 36° aus, wo die schell filtrirte Lösung zum Krystallbrei erstarrt. Dieser wird durch Waschen mit kaltem Weingeist und einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem rein erhalten. PELLETIER. SOBRERO.

Eigenschaften. Wird aus absolutem Weingeist in wasserfreien Krystallen erhalten, die bei 118 bis 120° ohne Gewichtsverlust zur durchsichtigen Masse schmelzen. Diese erstarrt beim Erkalten zum farblosen oder gelblichen durchsichtigen Harz, bekommt Sprünge und wird beim Pulvern electrisch. Sie wird beim Erwärmen auf 70° aufs Neue flüssig, aber liefert aus Weingeist unverändertes Olivil. — Geruchlos. Schmeckt bittersüss, etwas gewürzhaft. Neutral.

Geschmolzen.			SOBRERO. Mittel.
28 C	168	63,15	63,42
18 H	18	6,79	6,81
10 O	80	30,06	29,77
$C^{28}H^{18}O^{10}$	266	100,00	100,00

PELLETIER fand (ob im wasserfreien Olivil?) 61,47 Proc. C und 8,06 H, er gab die Formel $C^{12}H^{9}O^{4}$.

Zersetzungen. 1. Schmilzt bei der *trocknen Destillation*, bläht sich auf, lässt Wasser, (Essigsäure, PELLETIER) und Pyrolivilsäure

(VII, 198) übergehen, während schwarzer, klebriger Rückstand bleibt, der sich theilweise in Weingeist löst. Bei fortgesetztem Erhitzen werden noch flüchtige, von der Pyrolivilsäure verschiedene Producte erhalten, bis Kohle bleibt. SOBRERO. — 2. *Entzündet* sich mit weisser Flamme und lässt viel leicht verbrennliche Kohle. — 3. Wässriges Olivil scheidet beim Durchleiten von *Chlorgas* braune, chlorhaltige Flocken aus, die sich später unter Entwicklung von Kohlensäure zerlegen. — 4. *Vitriolöl* färbt Olivil blutroth und verkohlt es dann. In mässig verdünntem wässrigen Olivil erzeugt Vitriolöl Olivirutin. — 5. Trocknes Olivil verschluckt *Salzsäuregas*, wird durchsichtig und grün, beim Erwärmen in Olivirutin verwandelt. — Aus der schwach grünen Lösung in kalter rauchender Salzsäure scheidet Wasser unverändertes Olivil, nach dem Erhitzen aber Olivirutin. — 6. Wird durch kalte concentrirte *Salpetersäure* unter heftiger Entwicklung von salpetriger Säure lebhaft angegriffen. Die tief rothgelbe Lösung in mit ihrem Maass Wasser verdünnter Salpetersäure entfärbt sich beim Erhitzen fast ganz, lässt kaum rothe Dämpfe, aber viel Blausäure entweichen und hält viel Kleesäure gebildet. — Auch sehr schwache Salpetersäure färbt verdünntes wässriges Olivil rothgelb. — 7. Die Lösung von Olivil in *Kalilauge* färbt sich gelbgrün, dann braun, besonders wie es scheint, bei Zutritt von Luft. — 8. *Chromsäure* und 2-fach-chromsaures Kali scheiden aus wässrigem Olivil braune Flocken, die bald grün und körnig werden. Dabei entwickelt sich kein Gas. Der Niederschlag nach einigem Kochen der Lösungen gesammelt, mit kochendem Wasser und Weingeist gewaschen, verliert bei 150° alles Wasser, ist unkrystallisirbar und hält 44,90 Proc. C, 4,33 H, 29,27 O und 21,50 $Cr^{2}O^{3}$, nahezu der Formel $C^{28}H^{18}O^{13},Cr^{2}O^{3}$ entsprechend. — 9. *Bleisuperoxyd* entfärbt sich beim Kochen mit wässrigem Olivil ohne Gasentwicklung und wird nach mehrtägigem Kochen zum leichten Pulver, das Bleioxyd und ein harzartiges Oxydationsproduct des Olivils hält. — 10. Wässriges Olivil färbt *Kupfervitriol* beim Kochen hellgrün, es scheidet aus *Gold-* und *Silbersalzen* sogleich Metall. SOBRERO.

Verbindungen. — *Mit Wasser*. A. *Einfach-gewässertes Olivil.* — Aus Wasser krystallisirtes Olivil verliert, wenn es nach dem Trocknen im Vacuum für sich geschmolzen wird, 2,56 bis 3,33 Proc. Wasser. (1 At. = 3,27 Proc. HO.) SOBRERO.

Im Vacuum.			SOBRERO. Mittel.
28 C	168	61,09	61,01
19 H	19	6,90	7,08
11 O	88	32,01	31,91
$C^{28}H^{18}O^{10}$+Aq	275	100,00	100,00

B. *Zweifach-gewässertes.* — Farblose, durchsichtige, sternförmig vereinigte Säulen, die beim Schmelzen 5,95 bis 6,17 Proc. Wasser verlieren. (2 At. = 6,33 Proc. HO.) SOBRERO.

C. *Wässrige Lösung.* — Olivil löst sich in Wasser, besonders in warmem, SOBRERO, in 32 Th. kochendem Wasser. PELLETIER. Mit zur Lösung ungenügendem Wasser übergossen, schmilzt es bei 70° zum Oel, das beim Erkalten krystallisch erstarrt. Es wird durch anhaltendes Kochen mit Wasser nicht verändert. Die Lösung von harz-

haltigem Olivöl in heissem Wasser trübt sich beim Erkalten, erst nach langer Zeit wieder klar werdend, und setzt körnige Massen ab. SOBRERO.

Olivil krystallisirt unverändert aus verdünnter *Schwefelsäure* und *Salzsäure*. — Es vermag die *kohlensauren Alkalien* nicht zu zerlegen, SOBRERO, aber löst sich leicht in wässrigem *Ammoniak*, *Kali* und *Natron*, PELLETIER, und wird durch Essigsäure unverändert gefällt. SOBRERO.

Olivil-Bleioxyd. — Wässriges Olivil fällt aus Bleizucker weisse, in Essigsäure lösliche Flocken. PELLETIER. Fällt man Bleiessig mit wässrigem Olivil, so werden Salze mit 47,07 bis 55,40 Proc. Bleioxyd erhalten, letzteres vielleicht der Formel $C^{28}H^{18}O^{10},3PbO$ (Rechnung = 55,70 Proc. PbO) entsprechend. SOBRERO. — *Halb*. — Man fügt zu wässrigem salpetersauren Bleioxyd viel überschüssiges wässriges Olivil und Ammoniak. Auch so wird nicht stets dasselbe Salz erhalten. SOBRERO.

		Bei 130°.		SOBRERO. Mittel.
28	C	168	34,34	34,39
18	H	18	3,68	3,54
10	O	80	16,34	16,46
2	PbO	224	45,61	45,61
$C^{28}H^{18}O^{10},2PbO$		490	100,00	100,00

Olivil löst sich in *Holzgeist* und *Weingeist*. Die nach jedem Verhältniss erfolgende Lösung in kochendem Weingeist scheidet, wenn sie mässig verdünnt ist, beim Erkalten Krystalle aus, während concentrirte und harzhaltige Lösungen stärkmehlartige Körner absetzen. PELLETIER. SOBRERO. — Es löst sich wenig in *Aether*, leicht in conc. *Essigsäure* und wird durch Wasser nicht gefällt. Es löst sich nach SOBRERO in *flüchtigen* und *fetten Oelen*. nach PELLETIER nur in kleiner Menge, beim Erkalten niederfallend.

Anhang zu Olivil.

Olivirutin.

SOBRERO. *Ann. Pharm.* 54, 80.

Bildung u. Darstellung. 1. Fügt man zu wässrigem Olivil Vitriolöl, so entstehen anfangs blass-, dann dunklerrothe Flocken, die bei weiterem Zusatz von Vitriolöl mit blutrother Farbe sich lösen und durch Wasser gefällt werden. — 2. Man leitet trocknes Salzsäuregas über Olivil und erhöht die Temperatur allmählich auf 100°, wo die anfangs grüne Substanz roth wird und beim Uebergiessen mit Wasser Olivirutin zurücklässt. — 3. Man löst Olivil in rauchender Salzsäure und erhitzt einige Zeit im Wasserbade, wo ein dicker, dunkelrother Niederschlag von Olivirutin entsteht.

Bald rosarothes, bald dunkler rothes Pulver, je nach der eingehaltenen Temperatur und Concentration der angewandten Säure von etwas veränderlicher Farbe und Zusammensetzung.

	Durch Vitriolöl. Mittel.	Durch Salzsäure. Hellroth.	Dunkelroth.
C	68,60	67,96	69,14
H	6,38	6,19	5,92
O	25,02	25,85	24,94
	100,00	100,00	100,00

Von Olivil durch Mindergehalt der Elemente des Wassers verschieden. SOBRERO.

Zersetzt sich beim *Erhitzen* mit dem eigenthümlichen Geruch, den auch Olivil zeigt.

Löst sich nicht in *Wasser*, in wässrigem *Ammoniak* mit schön violettrother Farbe. — Die weingeistige Lösung fällt *Bleiessig*, nach Zusatz von Ammoniak auch *Baryt-* und *Kalksalze*; sie fällt weingeistiges *essigsaures Kupferoxyd* nach einiger Zeit.

Löst sich in *Weingeist*, daraus durch Wasser fällbar.

Sauerstoffkern $C^{28}H^{16}O^{10}$.

Cyclamiretin.

$$?C^{28}H^{16}O^{12} = C^{28}H^{16}O^{10},O^{2}.$$

Th. Martius. *N. Repert.* 8, 395.

Entsteht beim Kochen von Cyclamin mit verdünnten Säuren neben Traubenzucker, und scheidet sich als weisskörniger Niederschlag aus.

Harzartig. Löst sich leicht in Weingeist, nicht in Wasser und Aether.

Glucosid des Cyclamiretins.

Cyclamin.

$$C^{40}H^{24}O^{20} = C^{28}H^{14}O^{10},C^{12}H^{10}O^{10}?$$

Saladin. *J. Chim. méd.* 6, 417; *Br. Arch.* 31, 245.
Buchner u. Herberger. *Repert.* 37, 36.
De Luca. *Cimento* 5, 225; *Compt. rend.* 44, 723; *N. J. Pharm.* 31, 427; *J. pr. Chem.* 71, 330; *N. Br. Arch.* 94, 60. — *Cimento* 8, 182; *Compt. rend.* 47, 295 und 328; *N. J. Pharm.* 34, 353.
Th. W. C. Martius. *N. Repert.* 8, 388.

Arthanitin. Saladin. — Der giftige Bestandtheil der Wurzelknollen von *Cyclamen europaeum* (VIII, 63). Findet sich auch in geringer Menge in der Wurzel von *Primula veris*, in noch geringerer in der Wurzel von *Limosella* und *Anagallis*. Saladin. — Als Landerer (*Repert.* 58, 111) frische zerquetschte Cyclamenknollen mit Wasser destillirte, wurde sehr scharfes, fast geruchloses Destillat erhalten, das bei starkem Erkälten seidenglänzende Nadeln absetzte, neutral, von heftig brennendem Geschmack, schmelzbar und völlig verdampfbar.

Darstellung. 1. Man zieht die zum Brei zerquetschte Wurzel mit kaltem Wasser aus, verdunstet das Filtrat zum Extract, zieht dieses mit Weingeist aus und lässt freiwillig verdunsten. Saladin. — 2. Man erschöpft die Knollen mit Weingeist von 70 Proc., verdunstet, befreit den Rückstand durch Aether von Wachs, durch kaltes Wasser von Schleim, Bitterstoff und Salzen, löst den Rest in kochendem Wasser, filtrirt, verdunstet zum Extract, löst in absolutem Weingeist, verdunstet und entfärbt das zurückbleibende Cyclamin durch Auflösen in Weingeist und Behandeln mit Thierkohle. Buchner u. Herberger. — 3. Man übergiesst gewaschene und zerschnittene Wurzelknollen mit ihrem Gewicht Weingeist, lässt 45 Tage im Dunkeln stehen, giesst den Weingeist ab, zerquetscht

den Rückstand und zieht ihn noch 2 Mal mit Weingeist aus. Man destillirt aus den vereinigten Tincturen den Weingeist ab, bringt den Rückstand bei Lichtabschluss im Wasserbade zur Trockne, nimmt ihn wieder mit kaltem Weingeist auf und überlässt die Lösung dem freiwilligen Verdunsten. Nach 40 Tagen haben sich weisse, amorphe Massen abgeschieden, die man durch Waschen mit kaltem Weingeist und Auflösen in kochendem Weingeist reinigt, wo sie beim Erkalten niederfallen. LUCA. — 4. Man übergiesst 6 Pfd. im Herbst gesammelte, in Scheiben zerschnittene, gut getrocknete und grobgepulverte Cyclamenwurzeln in einer Blase mit 15 Maass Weingeist von 0,817 bis 0,825 spec. Gewicht, lässt über Nacht stehen, destillirt am anderen Morgen 1 $^1/_2$ bis 2 Maass Weingeist ab, was man nach dem Erkalten des Rückstandes und Zurückgiessen des Destillats noch 2 Mal wiederholt. Man presst den noch warmen Rückstand durch Leinen, behandelt den Presskuchen aufs Neue mit 9 Maass Weingeist, filtrirt die gemischten Tincturen und destillirt den Weingeist ab, bis der Rückstand noch 6 Maass beträgt. Der Inhalt der Blase noch warm in eine Glasflasche entleert, scheidet bei 4 bis 10 wöchentlichem Stehen das Cyclamin rindenartig und als Pulver aus, das man sammelt, mit kaltem Weingeist von 0,817 spec. Gew. wäscht, so lange dieser noch gefärbt abläuft und aus kochendem Weingeist mit Hülfe von Thierkohle umkrystallisirt. Aus den Mutterlaugen und Waschwässern wird durch Einengen und Hinstellen noch mehr erhalten, im Ganzen $^1/_{16}$ der getrockneten Knollen betragend. MARTIUS.

Eigenschaften. Kleine, weisse Krystalle. SALADIN. Weisse, amorphe, geruch- und glanzlose, zerreibliche Masse, die am Lichte braun wird und an feuchter Luft durch Wasseraufnahme aufquillt. LUCA. Durchaus nicht krystallisirbar. MARTIUS. Schmeckt sehr scharf, LUCA, und besonders im Schlunde kratzend und bitter, SALADIN, nicht bitter, aber äusserst scharf und kratzend. BUCHNER u. HERBERGER. Wirkt erbrechend und purgirend, SALADIN, giftig auf kleinere Thiere. LUCA u. BERNARD. (Vergl. *N. Repert.* 6, 326; 8, 452.). Neutral. — Lenkt in wässriger Lösung das polarisirte Licht schwach nach links ab. LUCA.

Berechnung nach MARTIUS u. KLINGER.			DE LUCA. Mittel.	KLINGER. Mittel.
40 C	240	56,60	54,54	55,40
24 H	24	5,66	9,12	7,99
20 O	160	37,74	36,34	36,61
$C^{40}H^{24}O^{20}$	424	100,00	100,00	100,00

Der grosse Ueberschuss der Analysen an Wasserstoff macht die Richtigkeit der Formel sehr unwahrscheinlich. KR.

Zersetzungen. 1. Wässriges Cyclamin im verschlossenen Glasrohr dem *Lichte* ausgesetzt, scheidet allmählich eine weisse, amorphe Substanz aus, die sich bei gelindem Erwärmen wieder löst. Bei stärkerem Erwärmen scheidet sich unverändertes Cyclamin aus. LUCA. Cyclamin zersetzt sich in wässriger oder weingeistiger Lösung bei einer der Siedhitze nahen Temperatur fast vollständig. BUCHNER u. HERBERGER.

— Verkohlt beim *Erhitzen* im Röhrchen, stösst sauren Dampf aus, ohne zu sublimiren. Buchner u. Herberger. Wird durch Wärme, Alkalien und Säuren leicht verändert. Saladin. — 3. Färbt sich in wässriger Lösung nicht mit *Jod*, auch nicht mit *Brom* oder *Chlor*, aber gerinnt mit diesen beiden. Luca. — Löst sich in kalter *Salzsäure* und gerinnt beim Erwärmen unter Bildung von Zucker. Luca. Es spaltet sich beim Kochen mit verdünnten Säuren in Cyclamiretin (VII, 1130) und Traubenzucker. $C^{40}H^{24}O^{20} + 4HO = C^{28}H^{16}O^{12} + C^{12}H^{12}O^{12}$. Martius. Färbt sich weder mit Salzsäure noch mit *Jodsäure*. Saladin. — 5. *Vitriolöl* färbt Cyclamin bald lebhaft violett, Saladin, gelb, dann dauernd violettroth, durch Wasser fällbar. Luca. Erst bei gelindem Erwärmen entsteht die violette Farbe, dann Verkohlung. Buchner u. Herberger. — 6. Bildet mit *Salpetersäure* Kleesäure. Saladin. — 7. Wird durch schmelzendes *Kalihydrat* unter Wasserstoffentwicklung in eine besondere Säure verwandelt. Luca. — 8. Wird durch *Bierhefe* nicht in Gährung versetzt, aber zerfällt bei 30 bis 35° mit *Synaptase* in Berührung unter Bildung von gährungsfähigem Zucker. Luca.

Verbindungen. Löst sich in etwa 500 Th. *Wasser*. Saladin. Wird in Berührung mit kaltem Wasser durchscheinend, zur zähen Masse und löst sich dann leicht. Die Lösung schäumt wie Seifenwasser, trübt sich bei 60 bis 70° durch Ausscheidung von geronnenem Cyclamin und wird nach dem Erkalten und mehrtägigem Stehen wieder klar. Luca. Die wässrige Lösung fluorescirt. Martius. — Löst sich leichter in wässrigen *Säuren*, auch *Pflanzensäuren*, als in Wasser. Saladin. — Wird nicht durch *Ammoniak* aus weingeistiger Lösung gefällt, Buchner u. Herberger, nicht durch *Metallsalze*. Saladin. Löst sich in wässrigen *Alkalien*. Luca. Ist nach Martius unlöslich in wässrigem Ammoniak, Kali- und Natronlauge; aus der wässrigen Lösung fällbar mit weisser Farbe durch *Bleizucker*, *Bleiessig* und *salpetersaures Silberoxyd*, mit bläulichweisser durch *Kupfervitriol*.

Löst sich in *Holzgeist* und *Weingeist*. Löst sich in *Essigsäure*, ohne beim Erhitzen sich auszuscheiden. Luca. Löst sich nach Luca, nicht nach Martius, in *Glycerin*. Löst sich nicht in *Schwefelkohlenstoff*, *Chloroform*, Luca, nicht in *Aether*, *flüchtigen* und *fetten Oelen*. — Wird durch *Gallustinctur* vollständig gefällt. Saladin. Luca.

Carthamin.

$$C^{28}H^{16}O^{14} = C^{28}H^{16}O^{10},O^{4}.$$

A. Schlieper. *Ann. Pharm.* 58, 357.

Saflorroth. Carthaminsäure. — Der rothe Farbstoff der Corollen von *Carthamus tinctorius* (VIII, 68), bereits von Dufour (*Ann. Chim.* 48, 283; *A. Gehl.* 3, 481) und Döbereiner (*Schw.* 26, 266) untersucht. Preisser's unrichtige Angaben vergl. am (VII, 499) angegebenen Orte. — Findet sich im Saflor zu $^{3}/_{10}$ bis $^{6}/_{10}$ Proc. Salvetat (*N. Ann. Chim. Phys.* 25, 337).

Darstellung. Man wäscht Saflor mit reinem oder essigsäurehaltigem Wasser, so lange sich dieses noch durch Aufnahme von Saflorgelb färbt (entzieht dem Rückstande mit kaltem Weingeist ein

Fett, wobei sich nur wenig Carthamin löst, DUFOUR), rührt den Rückstand mit Wasser, das 15 Proc. krystallisirte Soda hält, zum dicken Brei an, lässt einige Stunden stehen, kolirt und presst aus. Man neutralisirt die rothe alkalische Flüssigkeit fast ganz mit Essigsäure, schlägt durch eingelegte Baumwolle das Carthamin auf diese nieder (wobei man durch wiederholten Zusatz von Essigsäure die Lösung neutral erhält), nimmt nach 24 Stunden die Baumwolle heraus, wäscht sie mit reinem Wasser und entzieht ihr das aufgenommene Carthamin durch halbstündiges Einlegen in Wasser, das 5 Proc. kryst. Soda hält. Die dunkelgelbrothe Lösung, nach dem Herausnehmen der Baumwolle sogleich mit Citronensäure übersättigt, scheidet Carthaminflocken ab, die man möglichst durch Decanthiren wäscht, auf dem Filter sammelt und in starkem Weingeist löst. Beim Verdunsten, anfangs im Wasserbade, später im Vacuum, scheiden sich Krusten von Carthamin aus, während ein Zersetzungsproduct in der Mutterlauge bleibt. Man vermischt die eingeengte Flüssigkeit mit 3 bis 4 Maass Wasser, wäscht das niedergefallene Carthamin, bis sich das Wasser rein roth zu färben beginnt und trocknet bei 100°. SCHLIEPER. Aehnlich verfuhren schon DUFOUR und KASTNER (*Ann. Pharm.* 12, 246).

Eigenschaften. Dunkelbraunrothes, grünlich schillerndes, auch bei starker Vergrösserung amorphes Pulver. Ueberzieht, in dünnen Lagen auf Papier getrocknet, diese als prächtig grüne, metallglänzende Schicht.

	Bei 100°.		SCHLIEPER. Mittel.
28 C	168	56,75	56,90
16 H	16	5,40	5,60
14 O	112	37,85	37,50
$C^{28}H^{16}O^{14}$	296	100,00	100,00

Hält noch 0,3 Proc. Stickstoff.

Zersetzungen. 1. Liefert bei der *trocknen Destillation* fast gar kein Gas, wenig Wasser, wenig Oel und lässt $^1/_3$ Kohle. DUFOUR. — 2. Mit Saflor gefärbte Zeuge verbleichen bald durch Licht und Luft, DUFOUR, auch im Dunkeln durch Luft von 160°. GAY-LUSSAC und THENARD. — 3. Carthamin wird beim Kochen mit *Wasser* oder Weingeist zersetzt und bildet ein rothgelbes, in Wasser lösliches Product, das auch bei wiederholtem Auflösen und Wiedereindampfen nicht unlöslich wird und sich dadurch vom Saflorgelb unterscheidet. SCHLIEPER. Dieses Zersetzungsproduct bleibt bei obiger Darstellung von Carthamin in Lösung, wenn die eingeengte weingeistige Lösung durch Wasser gefällt wird, und wird durch Abdampfen als dunkelbraunes hygroskopisches Gummi erhalten. Seine Lösung in essigsäurehaltigem Wasser erzeugt mit Bleizucker wenig dunkle Flocken, nach deren Entfernung Ammoniak schön orangegelben Niederschlag fällt. Dieser hält bei 100° im Mittel 60,12 Proc. Bleioxyd und nach Abzug desselben 51,24 Proc. C, 4,34 H und 44,42 O, ist also nach der Formel $C^{28}H^{14}O^{18}+xPbO$ zusammengesetzt und durch Aufnahme von 6 At. Sauerstoff und Abgabe von 2 At. Wasser entstanden. SCHLIEPER. — 4. Carthamin wird beim Erhitzen mit *schwefliger Säure* zur gelben Flüssigkeit gelöst. — 5. Es wird aus der rothen Lösung in *Vitriolöl* nicht durch Wasser geschieden. — 6. Durch *Salpeter-*

säure aus alkalischen Lösungen gefälltes Carthamin färbt sich in Berührung mit der Säure bald braun und löst sich beim Erhitzen mit gelber Farbe. — 7. Wird durch *Hydrothionammoniak* nicht verändert. — 8. Die Lösung in verdünnter *Kalilauge* verschluckt Sauerstoff, sie wird auch bei Luftabschluss, doch langsamer verändert und hellgelb. Aus der gelben Lösung, die beim Stehen von wässrigem Carthamin-Ammoniak erhalten wird, fällt Essigsäure braune, in Alkalien lösliche, durch Säuren fällbare Flocken mit 52,95 Proc. C, 5,60 H und 41,45 O, der Formel $C^{28}H^{17}O^{16}$ entsprechend. Das essigsaure Filtrat gibt mit Bleizucker einen zweiten braunen Niederschlag, endlich auf Zusatz von Ammoniak gelbe Flocken, die 69,88 Proc. Bleioxyd und nach Abzug desselben 49,20 Proc. C, 4,02 H und 46,78 O halten. Diese sind also aus Carthamin und 4 At. Sauerstoff unter Austritt von 1 At. Wasser gebildet. ($C^{28}H^{14}O^{20}$ = 49,12 Proc. C, 4,09 H u. 46,79 O). 9. Carthamin wird beim Erhitzen mit wässrigem *2fach-chromsauren Kali* zur gelben Flüssigkeit gelöst. — 10. Es bildet beim Fällen seiner ammoniakalischen Lösung mit *schwefelsaurem Kupferoxydammoniak* fast schwarzen Niederschlag, der Kupferoxydul, Ammoniak und gelbes oxydirtes Carthamin hält, und ein grünes Filtrat.

Carthamin löst sich sehr wenig in *Wasser*, dasselbe schwach roth färbend. — Es löst sich in reinen und kohlensauren *Alkalien* nach jedem Verhältniss, ohne sie zu neutralisren, und in wässrigem *Ammoniak*. Aus den tief gelbrothen Lösungen wird es durch Säuren gefällt, aber beim Stehen der Lösungen erfolgt Zersetzung. Vergl. oben. Ein farbloses Carthamin-Natron, in seidenglänzenden Nadeln, das DÖBEREINER beschrieb, vermochte SCHLIEPER nicht zu erhalten. — Carthamin löst sich in *Barytwasser* zur gelblichen Flüssigkeit, durch Säuren fällbar, es wird durch salzsauren Baryt und Kalk aus ammoniakalischer Lösung nicht gefällt. Die ammoniakalische Lösung erzeugt mit *Einfach-Chlorzinn* gelbbraunen Niederschlag, löslich in Essigsäure, sie fällt *salzsaures Eisenoxyd* braunroth und *Quecksilbersublimat* roth.

Carthamin löst sich in *Weingeist* mit schöner Purpurfarbe, nicht in *Aether*. SCHLIEPER. Es löst sich nicht in *flüchtigen* und *fetten Oelen*. DUFOUR. Es färbt besonders Seide schön rosa- bis kirschroth, wenig haltbar.

Anhang zu Carthamin.

Saflorgelb.

Bereits von BECKMANN (*Nov. Comment. soc. reg. Gött. T.* 4, 89) und DUFOUR untersucht. Wird dem Saflor durch Wasser entzogen. Vergl. VII, 1132. Man fällt die wässrige, mit Essigsäure angesäuerte Lösung durch Bleizucker, entfernt den weissen Niederschlag, der Verbindungen von Bleioxyd mit Pflanzeneiweiss und Gummi hält und neutralisirt das Filtrat mit Ammoniak, wo schmutzig orangegelber Niederschlag entsteht. Diesen zerlegt man mit verdünnter Schwefelsäure, entfernt aus dem dunkelgelben Filtrat die überschüssige Schwefelsäure mit essigsaurem Baryt, verdunstet das Filtrat in der Retorte zum Syrup und entzieht diesem durch absoluten Weingeist das Saflorgelb. Die weingeistige Lösung wird bei Luftabschluss zum Syrup verdampft und mit Wasser vermischt, wodurch oxydirtes Saflorgelb niederfällt und das unveränderte Gelb gelöst bleibt.

Wässriges Saflorgelb ist dunkelbraungelb, reagirt sauer und schmeckt bitter und salzig. Es verändert sich beim Stehen oder Erwärmen bei Luftzutritt leicht und scheidet braunes, in Weingeist lösliches Product ab. — Aus der Lösung des theilweis veränderten Saflorgelbs in verdünnter Essigsäure fällt Bleizucker schmutzigbraune Flocken, die bei 100° 29,42 Proc. PbO, 38,42 C, 3,21 H und 28,95 O halten, der Formel $C^{24}H^{12}O^{18},PbO$ entsprechend. Aus dem Filtrat scheidet Ammoniak dunkelgelbe Flocken, die das unveränderte Gelb mit Bleioxyd verbunden enthalten und, der Formel $C^{16}H^{10}O^{10},3PbO$ entsprechend, aus 63,58 Proc. PbO, 17,85 C, 1,92 H und 16,65 O bestehen. Hiernach wird bei der Zersetzung des Saflorgelbs Wasser ausgeschieden und Sauerstoff aufgenommen. SCHLIEPER (*Ann. Pharm.* 58, 358).

Sauerstoffkern $C^{28}H^{14}O^{12}$.

Carminsäure.

$$C^{28}H^{14}O^{16} = C^{28}H^{14}O^{12},O^{4}.$$

PELLETIER u. CAVENTOU. *Ann. Chim. Phys.* 8, 255; *J. Pharm.* 4, 193.
JOHN. *Chem. Schriften* 4, 218.
ARPPE. *Ann. Pharm.* 55, 101.
WARREN DE LA RUE. *Ann. Pharm.* 64, 1; *Phil. Mag. J.* 31, 471; *Mem. Chem. Soc.* 3, 454.
SCHÜTZENBERGER. *Compt. rend.* 46, 47; *J. pr. Chem.* 74, 444; *Chem. Centr.* 1858, 943; ausführlich *N. Ann. Chim. Phys.* 54, 52.

Carminium. Coccusroth. Karminstoff. — Hauptsächlich von WARREN DE LA RUE untersucht. PREISSER's Angaben (vergl. VII, 499) finden sich *Rev. scient.* 16, 53; *J. pr. Chem.* 32, 150, SCHÜTZENBERGER's Angaben vergl. unten.

Vorkommen. In den verschiedenen, Cochenille liefernden Coccusarten. — Mit dem Roth der Cochenille kommt nach LASSAIGNE (*Ann. Chim. Phys.* 12, 102) das Roth der sogen. Scharlachbeeren (*Coccus Jlicis*) überein, nach GMELIN (*Ed.* 3, 664) wohl auch das von FUNKE (*A. Tr.* 18) und von JOHN (*Chem. Schriften* 5, 15) untersuchte Roth des Stocklacks (*Coccus ficus*). — Nach BELLHOMME (*Compt. rend.* 43, 382) halten die Blüthen von *Monarda didyma* Carminsäure.

Darstellung. Man kocht 1 Th. Cochenille mit 40 Th. Wasser 20 Minuten, kolirt, decanthirt nach ³/₄ stündigem Stehen vom Bodensatze, fällt mit wässrigem Bleizucker, dem man vorher ¹/₆ der Krystalle an starker Essigsäure zumischte, wäscht den Niederschlag mit kochendem Wasser, so lange das Filtrat noch Sublimatlösung fällt und behandelt ihn unter Wasser mit Hydrothion. Nachdem durch sehr anhaltendes Einleiten von Hydrothion der Lack vollständig zersetzt ist, verdunstet man das dunkelrothe Filtrat im Wasserbade und trocknet den Rückstand zuerst bei höchstens 38°, dann im Vacuum. Die so erhaltene rohe Carminsäure hält Phosphorsäure und stickstoffhaltige Substanz beigemengt, zu deren Abscheidung man ¹/₈ bis ¹/₄ der erhaltenen Masse durch Ausfällen der wässrigen Lösung mit Bleizucker in Bleisalz verwandelt und mit der weingeistigen Lösung des Restes digerirt, wodurch die Phosphorsäure entfernt wird. Das Filtrat mit seinem 6fachen Maass wasserfreien Aethers vermischt, scheidet etwas Carminsäure mit aller stickstoffhaltigen Substanz als rothen Niederschlag ab, während reine Carminsäure gelöst bleibt und durch Verdunsten der

ätherweingeistigen Lösung in einer Retorte, Austrocknen des Rückstandes im Vacuum, zuletzt bei 120° gewonnen wird. WARREN DE LA RUE. Die durch Aether mitgefällte Carminsäure gewinnt man durch Lösen des Niederschlages in wenig Weingeist und Ausfällen mit viel Aether, wo die stickstoffhaltige Substanz jetzt fast allein niederfällt. WARREN DE LA RUE. — Man entzieht der Cochenille durch Aether das Fett, kocht sie hierauf wiederholt mit Weingeist von 40° Bé. aus, verdunstet die rothe Tinctur und löst die hierbei entstehenden Krystalle in sehr starkem Weingeist, der thierische Materie absondert. Die hiervon getrennte Lösung mit mehr als gleichviel Aether versetzt, scheidet nach einigem Stehen den Farbstoff ab. Die über den Krystallen befindliche Flüssigkeit liefert beim Abdampfen einen Rückstand, der wie die Krystalle behandelt wird. PELLETIER u. CAVENTOU. So wird keine reine, sondern sehr stickstoffhaltige Carminsäure erhalten, wie auch PELLETIER's Analyse zeigt. DE LA RUE.

Eigenschaften. Purpurbraune, zum scharlachrothen Pulver zerreibliche Masse, nicht oder nur undeutlich krystallisch, aber unter dem Mikroskop durchsichtig erscheinend. Luftbeständig und unveränderlich bei 136°. Reagirt schwach sauer. DE LA RUE.

	Bei 120°.		DE LA RUE. Mittel.
28 C	168	54,19	54,13
14 H	14	4,52	4,62
16 O	128	41,29	41,25
$C^{28}H^{14}O^{16}$	310	100,00	100,00

PELLETIER's Carminsäure hielt 49,3 Proc. C, 6,7 H und 3,56 N (*Ann. Chim. Phys.* 51, 195).

Zersetzungen. 1. Entwickelt beim *Erhitzen* über 136° saure Flüssigkeit, bei Rothglühhitze unter Aufschwellen wenig rothe Dämpfe, aber kein brenzliches Oel. — 2. Die wässrige Lösung verschluckt bei Mittelwärme keinen *Sauerstoff*. — 3. Die Säure wird durch *Jod* und *Chlor* rasch zerlegt, sie bildet mit *Brom* beim Erwärmen oder Stehen gelben, in Weingeist löslichen Niederschlag. — 4. Entwickelt beim Eintragen in mässig erwärmte *Salpetersäure* von 1,4 spec. Gew. heftig Salpetergas und wird in ein Gemenge von Nitrococcussäure (VI, 398) und Oxalsäure verwandelt. DE LA RUE. — Cochenilledecoct entfärbt sich am raschesten mit *Salzsäure* und *Zink*, langsamer mit *Hydrothion-Ammoniak* oder *Eisenoxydulhydrat* und nimmt an der Luft seine Farbe wieder an. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 9, 286). Dieses Verhalten zeigen auch SCHÜTZENBERGER's Carminsäuren in Berührung mit Hydrothion. Vergl. unten.

Verbindungen. Löst sich in *Wasser* nach allen Verhältnissen. — Löst sich in concentrirter *Salzsäure* und in *Vitriolöl* ohne Zersetzung. DE LA RUE. Die Säure von PELLETIER und CAVENTOU verkohlt mit Vitriolöl.

Carminsäure bildet mit den Basen *Salze*, die leicht vom Fällungsmittel zurückhalten und mit Ausnahme des Kupferoxydsalzes keine constante Zusammensetzung zeigen. — Die wässrige Säure wird durch *Alkalien* und *Ammoniak* purpurroth gefärbt, durch *alkalische Erden* purpurroth gefällt. In der weingeistigen Säure erzeugen auch Alkalien und Ammoniak solche Fällungen. — Aus der wässrigen Säure fällt *schwefelsaure Thonerde* erst auf Zusatz von Ammoniak schön carminrothen Lack, die essigsauren Salze des Bleioxyds, Zinkoxyds und Silberoxyds fällen purpurrothe Niederschläge, von denen der letzte sich leicht unter Ausscheidung von Silber zerlegt. Bei

Anwendung der salpetersauren Salze von Blei, Quecksilberoxydul und Silber sind die Niederschläge röthlich. *Einfach-* und *Zweifach-Chlorzinn* färben wässrige Carminsäure tief carminroth, ohne Fällung. DE LA RUE. Die Säure von PELLETIER u. CAVENTOU fällt *Einfach-Chlorzinn* reichlich violett, sie wird aus der wässrigen oder weingeistigen Lösung durch *Alaunerdhydrat* als rother, beim Kochen violetter Lack gefällt; war der Flüssigkeit eine Säure oder ein Alaunerdesalz zugefügt, so färbt sich das Hydrat in der Kälte lebhaft roth, aber wird beim Erhitzen auch violett; war etwas Alkali zugefügt, so bildet Alaunerdehydrat einen rothen Lack, der auch durch langes Kochen nicht violett wird, selbst dann nicht, wenn man nach längerem Kochen das Alkali durch eine Säure sättigt. Diese Carminsäure fällt *Silbersalpeter* nur dann, wenn sie noch thierische Materie enthält.

Carminsaures Kupferoxyd. — Man fällt mit Essigsäure versetzte wässrige Carminsäure mit ungenügendem essigsauren Kupferoxyd. — Broncefarbene, harte Masse. DE LA RUE.

	Getrocknet.		DE LA RUE. Mittel.
28 C	168	48,05	47,62
14 H	14	4,01	4,12
16 O	128	36,61	36,74
CuO	39,6	11,33	11,52
$C^{28}H^{14}O^{16}$,CuO	349,6	100,00	100,00

Carminsäure löst sich in *Weingeist* nach allen Verhältnissen. Sie löst sich wenig in *Aether*, aber wird, wenn rein, aus der weingeistigen Lösung nicht durch Aether gefällt. DE LA RUE. — Löst sich nicht in *flüchtigen* und *fetten Oelen* und wird nicht durch *Gerbsäure* gefällt. PELLETIER u. CAVENTOU.

SCHÜTZENBERGER's *Carminsäuren*. — Die Cochenille hält nach SCHÜTZENBERGER 2 oder mehrere gefärbte Säuren, deren einer die Formel $C^{18}H^{8}O^{10}$ mit Wahrscheinlichkeit zukommt, während die anderen vielleicht $C^{18}H^{8}O^{12}$, $C^{18}H^{8}O^{13}$ und $C^{18}H^{8}O^{14}$ sind. Dieses zeigen nach ihm folgende Versuche.

1. Fällt man wässrigen Cochenilleabsud mit Chlorcalcium, zerlegt den Niederschlag unter Weingeist mit ungenügender Oxalsäure und verdunstet die rothe Tinctur zum Syrup, so schiessen nach einem Tage Tyrosinkrystalle an, nach deren Entfernung man die Mutterlauge verdünnt und mit Bleizucker fällt, was man nach dem Waschen des Niederschlages mit heissem Wasser und Zerlegen mit der richtigen Menge Schwefelsäure oder mit Hydrothion 2 bis 3 Mal wiederholt. Die durch Verdunsten erhaltene Masse ist schön roth, frei von Stickstoff und Asche, hält bei 130° im Mittel 52,20 Proc. C und 4,17 H und bildet beim Hinstellen mit wässrigem Ammoniak Carminamid (VII, 1138).

2. Wird bei neuer Bereitung der Carminsäure nach 1 der Bleiniederschlag fractionirt, so kann die stickstoffhaltige Substanz rascher beseitigt werden, aber das erhaltene Product zeigt abweichende Zusammensetzung und kann auch durch öfteres Fällen mit Bleizucker und Zerlegen mit Hydrothion nicht von gleichbleibendem Gehalt an Kohle und Wasserstoff erhalten werden, sondern hält bei 130° 47,94 bis 52,19 Proc. C, 3,93 bis 4,5 Proc. H. — Ein Gemisch dieser Säuren in wenig absolutem Weingeist gelöst und mit Aether versetzt, scheidet rothbraunen Niederschlag ab (was DE LA RUE's Carminsäure im reinen Zustande nicht thut, KR.), nach dessen Entfernung Aether zu 5 bis 6 Maass zugesetzt schön rothe Flocken fällt. Verdunstet man das wenig gefärbte, ätherweingeistige Filtrat, so erstarrt es zu einem Gemenge von rothen Nadeln und Krystallkörnern, deren erstere beim Behandeln mit kochendem Aether ungelöst bleiben, während letztere bei langsamem Verdunsten der ätherischen Lösung krystallisiren. Es halten die Nadeln 49,08 Proc. C und 4,29 H, der Formel $C^{18}H^{8}O^{12}+HO$ entsprechend; die Körner nach dem Trocknen bei 130°, wo viel Wasser fortgeht, 55,03 Proc. C und 4,18 H, wie die Formel $C^{18}H^{8}O^{10}$ oder $C^{22}H^{10}O^{12}$ verlangt. Andere durch

Verdunsten von ätherischen Lösungen erhaltenen Krystalle hielten 47,32 Proc. C, 3,85 H und 48,96 Proc. C, 3,89 H. — Noch erhielt SCHÜTZENBERGER ein in Blättern krystallisirendes Natronsalz, das aus seiner concentrirten wässrigen Lösung durch Weingeist gefällt bei 100° 35,9 Proc. C, 3,4 H und 21,2 NaO hielt, der Formel $C^{18}H^6O^{12}$,2NaO,3Aq entsprechend. Er erhielt ferner ein Carminamid und einen Carminvinester (Vergl. unten). — Die Carminsäuren SCHÜTZENBERGER's werden durch Einleiten von Hydrothion in ihre Lösung entfärbt und bei Luftzutritt wieder roth.

Carminamid? — SCHÜTZENBERGER's Carminsäure (nach 1) in ammoniakhaltigem Wasser gelöst und 24 Stunden oder länger bei 30° hingestellt, zeigt sich im Verhalten gegen salzsaures Zinnoxydul verändert und lässt dann beim Verdunsten im Wasserbade schönen, violettschwarzen, zerreiblichen Rückstand. Dieser entwickelt erst beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak, bildet mit Vitriolöl hellbraune Lösung, die bei sofortigem Verdünnen mit Wasser violett, bei späterem braun gefällt wird. — Die Masse löst sich in Wasser nach allen Verhältnissen, in Weingeist und wenig in Aether. SCHÜTZENBERGER.

Vorläufige Berechnung.			SCHÜTZENBERGER. Mittel. Bei 130°.
42 C	252	52,72	52,81
2 N	28	5,85	6,22
22 H	22	4,60	4,57
22 O	176	36,83	36,40
$C^{42}N^2H^{22}O^{22}$	478	100,00	100,00

Carminvinester? — Beim Erhitzen von weingeistiger Carminsäure mit Salzsäure werden 2 einander ähnliche Producte gebildet von verschiedener Löslichkeit in Weingeist. — Erhitzt man ein Gemenge von carminsaurem Natron mit Jodvinester mehrere Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 125°, so wird Jodnatrium und ein rother, in Wasser unlöslicher Körper gebildet. Dieser durch wiederholtes Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser gereinigt hält 59,03 Proc. C, 5,29 H im Mittel; er löst sich in wässrigen Alkalien, färbt Stoffe wie Cochenille und scheint der Aether der Carminsäure $C^{18}H^8O^{10}$ zu sein. SCHÜTZENBERGER.

Stammkern $C^{28}H^{28}$.

Methal.

$$C^{28}H^{30}O^2 = C^{28}H^{28},H^2O^2.$$

Nicht in reinem Zustande erhalten. Nach den VII, 512 angeführten Versuchen ist anzunehmen, das sich im Wallrath Methal mit fetten Säuren verbunden findet. HEINTZ.

Myristinsäure.

$$C^{28}H^{28}O^4 = C^{28}H^{28},O^4.$$

L. PLAYFAIR. *Ann. Pharm.* 37, 153; *Phil. Mag.* J. 18, 102.
HEINTZ. *Pogg.* 87, 267; *J. pr. Chem.* 57, 30; *Pharm. Centr.* 1852, 583; *Chem. Gaz.* 1852, 321; *N. Ann. Chim. Phys.* 37, 361; *Lieb. Kopp* 1852, 503. — *Pogg.* 90, 137; *Ann. Pharm.* 80, 300; *J. pr. Chem.* 60, 301; *Chem. Gaz.* 1853, 411; *N. J. Pharm.* 25, 71; *Lieb. Kopp* 1853, 447. — *Pogg.* 92, 429 u. 588; *Ann. Pharm.* 92, 291; *J. pr. Chem.* 62, 349 u. 482; 63, 162, *Pharm. Centr.* 1854, 585; *Phil. Mag.* (4) 9, 74; *Lieb. Kopp* 1854, 456. — Zusammenstellung der Resultate: *J. pr. Chem.* 63, 1.
URICÖCHEA. *Ann. Pharm.* 91, 369; Ausz. *J. pr. Chem.* 64, 47; *Pharm. Centr.* 1854, 942; *Lieb. Kopp* 1854, 463.

Schlippe. *Ann. Pharm.* 105, 1; Ausz. *J. pr. Chem.* 73, 276; *Chem. Centr.* 1858, 279; *N. Ann. Chim. Phys.* 52, 496.
Oudemanns. *J. pr. Chem.* 81, 356 u. 367; *Chem. Centr.* 1861, 184 und 192; *Chim. pure* 2, 390 u. 391.

Myristicinsäure. Myristonsäure. — Von Playfair entdeckt, von Heintz rein dargestellt.

Vorkommen. 1. Als Myristin. In der Muskatbutter von *Myristica moschata* (VIII, 43), Playfair, im Otobafett von *Myristica Otoba,* welches noch Oelsäure, aber keine 3. Säure zu enthalten scheint. Uricöchea. Im Dikabrot (VII, 512), mehr als die Hälfte der fetten Säuren desselben betragend. Oudemanns. — Findet sich in kleinen Mengen, neben vielen andern fetten Säuren (VII, 512) in Cocosnussöl, Görgey (*Ann. Pharm.* 66, 314), Oudemanns, in der Kuhbutter, Heintz, im Crotonöl, Schlippe. — 2. In Verbindung mit Aethal oder einem analogen Körper im Wallrath. Heintz. — Vergl. das Weitere über das Vorkommen von Myristinsäure bei Palmitinsäure ($C^{32}H^{32}O^4$), woselbst die fetten Säuren angeführt sind, die als selbstständige Verbindungen beschrieben wurden, nach Heintz' Untersuchungen aber als Gemenge betrachtet werden müssen.

Bildung. Durch Erhitzen von Aethal mit Kalk-Kalihydrat. Heintz. Scharling. Insofern dasselbe Methal (VII, 1138) hält. Heintz. Vergl. VII, 512 u. 513.

Darstellung. Wallrath liefert nur wenig reine Myristinsäure, doch dient der hier und VII, 514 angegebene Weg allgemein zur Trennung der aus Fetten abgeschiedenen Säuren. — *Aus Wallrath.* Werden die durch Verseifen von Wallrath nach VII, 512 neben Aethal gewonnenen fetten Säuren in der dort angegebenen Weise in Weingeist gelöst, so krystallisirt beim Erkalten ein Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure, während von beiden Säuren und ausserdem alle Myristinsäure und Laurinsäure (VII, 512) gelöst bleiben. — Durch partielles Fällen, zuletzt bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak, wird die weingeistige Lösung wiederum in 2 Theile zerlegt, indem Stearin-, Palmitin- und 1 Theil der Myristinsäure als Magnesiasalze niederfallen, Laurinsäure und ein anderer Theil der Myristinsäure gelöst bleiben.

Behandlung der gefällten Magnesiasalze. — Man scheidet durch Kochen mit verdünnter Salzsäure die Magnesia von den fetten Säuren, bestimmt den Schmelzpunct jedes so erhaltenen Säureantheils und mischt diejenigen Antheile mit einander, deren Schmelzpunct nahezu derselbe ist, und die in der Art zu erstarren nicht wesentlich von einander abweichen. Indem man nunmehr das Säuregemenge aus Weingeist wiederholt umkrystallisirt und den Schmelzpunct des jedes Mal Herauskrystallisirenden bestimmt, werden aus jedem Gemenge von Säuren eine Anzahl von Krystallisationen erhalten. Diese sind als rein zu betrachten, wenn 1. ihr Schmelzpunct bei wiederholtem Umkrystallisiren genau derselbe bleibt, wenn 2. sie beim Erkalten schuppig-krystallisch erstarren, und wenn 3. durch partielles Fällen ihrer weingeistigen Lösung mit essigsaurer Magnesia nur Antheile von ein und demselben Schmelzpunct gewonnen werden. Auch zeigen die so erhaltenen Antheile ein und derselben Säure, wenn sie rein sind, nach dem Zusammenschmelzen denselben Schmelzpunct, wie einzeln. Zuweilen, insbesondere bei Darstellung von Myristinsäure, wird es nothwendig, die einzelnen Krystallisationen aufs Neue der gebrochenen Fällung mit essigsaurer Magnesia zu unterwerfen und mit den erhaltenen Magnesiasal-

zen nochmals die obige Behandlung und Prüfung vorzunehmen. Heintz.

In dieser Weise erhielt Heintz bei der ersten Fällung mit essigsaurer Magnesia 19 Magnesiasalze, aus denen er die Säuren schied. — Er mischte die *ersten 6 Säureportionen* von 42°7 bis 45° Schmelzpunct, liess aus Weingeist anschiessen und krystallisirte die anschiessende Säure 14 Mal um, aber auch als letzte Umkrystallisation wurde noch ein Gemenge von Stearin- und Palmitinsäure von 64°3 Schmelzpunct, nicht aber eine reine Säure erhalten. Erst indem er die bei den ersten 9 Krystallisationen ablaufende Mutterlauge mit essigsaurer Magnesia in 7 Antheilen fällte, konnte aus der Säure des 1. bis 3. Antheils durch 8- bis 9-maliges Umkrystallisiren reine oder fast reine Palmitinsäure gewonnen werden. Der 4. und 5. Antheil lieferte durch 7-maliges, der 6. und 7. Antheil durch 3-maliges Umkrystallisiren Myristinsäure von 53°8 Schmelzpunct, welche die oben angegebenen Kennzeichen der Reinheit trug. — Von den übrigen Säuren der obigen 19 Magnesiasalze lieferten die *7.* und *8. Portion*, wenig betragend, durch Umkrystallisiren keine reine Säure, aber wurden als ein Gemenge von Palmitinsäure mit Myristinsäure erkannt. — Die *9.* bis *17. Portion* wurde zusammengemischt. Der aus Weingeist zuerst anschiessende Antheil, wiederholt umkrystallisirt, lieferte keine reine Säure, daher nach Vereinigung mit der weingeistigen Mutterlauge wenig essigsaurer Baryt hinzugefügt und dadurch ein Theil der vorhandenen Säuren ausgefällt wurde. Aus dem mit Wasser gemischten Filtrat schossen in der Kälte Krystalle von 53°8 Schmelzpunct an, die durch einmaliges Umkrystallisiren reine Myristinsäure lieferten. Die aus der *18.* und *19. Portion* anschiessende Säure erwies sich nach 3-maligem Umkrystallisiren ebenfalls als Myristinsäure. Heintz (*Pogg.* 92, 429).

Zur Darstellung von Myristinsäure aus *Kuhbutter*, bringt Heintz folgendes Verfahren in Vorschlag. Man befreit das durch Verseifen der Butter und Zerlegen der Seifen erhaltene Säuregemisch durch Kochen mit Wasser von flüchtigen Säuren, durch Behandeln der Bleisalze mit Aether von der Oelsäure, löst es in Weingeist und lässt krystallisiren. Man entfernt vom Anschiessenden, was durch Umkrystallisiren auf den Schmelzpunct von 56 bis 57° gebracht werden kann, (Palmitinsäure und Stearinsäure haltend), und unterwirft die sämmtlichen weingeistigen Mutterlaugen der partiellen Fällung mit essigsaurer Magnesia, wo sich die Myristinsäure in den zuletzt niedergefallenen Antheilen findet und aus diesen durch Umkrystallisiren, nöthigenfalls nach Beseitigung des durch essigsauren Baryt zuerst Fällbaren erhalten wird. Heintz. — Die durch Verseifung von Dikafett erhaltenen Säuren lassen bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Weingeist Myristinsäure anschiessen, von der ein anderer Theil neben Laurinsäure in Lösung bleibt. Auch dieser Theil wird gewonnen, wenn man die weingeistige Lösung in Antheilen mit essigsaurer Magnesia fällt, die Säuren von der Magnesia scheidet und die einzelnen Portionen aus Weingeist umkrystallisirt, bis ihr Schmelzpunct auf 53°8 gestiegen ist. Oudemanns.

Playfair verseift das Myristin der Muskatbutter mit conc. Kalilauge, wäscht die Seife wiederholt mit Kochsalzlösung und zerlegt die heisse wässrige Lösung mit Salzsäure. Die als farbloses, beim Erkalten erstarrendes Oel abgeschiedene Myristinsäure, durch Waschen mit Wasser von aller Salzsäure befreit, lieferte bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Weingeist Playfair's Myristinsäure von 49°8 Schmelzpunct, (also noch unrein und mit einer Säure von kleinerem Kohlegehalt vermischt. Heintz). — Bei Verseifung von Otobafett werden Säuren gewonnen, aus deren weingeistiger Lösung essigsaure Magnesia nur oder fast nur Myristinsäure fällt, während Oelsäure in Lösung bleibt. Uricoechea.

Eigenschaften. Weisse, glänzende Krystallblättchen, der Palmitinsäure durchaus ähnlich, die bei 53°8 schmelzen und beim Erkalten schuppig-krystallisch erstarren. Heintz. Reagirt sauer.

			Playfair.	Heintz.	Uricoechea.	Schlippe.	Oudemanns.
28 C	168	73,68	73,05	73,34	73,10	73,82	73,62
28 H	28	12,28	12,24	12,27	12,34	12,41	12,44
4 O	32	14,04	14,71	14,39	14,56	13,77	13,94
$C^{28}H^{28}O^4$	228	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Analysen in Mittelzahlen. — Pohl (*Wien. Acad. Ber.* 10, 485) hält die Formel $C^{27}H^{27}O^4$ für richtiger.

Zersetzungen. Wird bei der *trocknen Destillation* theilweis zersetzt, theilweis unverändert verflüchtigt. Dabei entsteht keine Sebacylsäure. Playfair. — Wird beim Kochen mit *Salpetersäure* unter Freiwerden von rothen Dämpfen zum Theil in lösliche Producte zerlegt, während das ungelöst Gebliebene sich wie unveränderte Myristinsäure verhält. Playfair. — Bei der trocknen Destillation von myristinsaurem Kalk wird Myriston erhalten. Overbeck. Ein Gemenge von myristinsaurem mit ameisensaurem Kalk liefert ein widrigriechendes Oel, das wenig festes Product absetzt. Letzteres durch Umkrystallisiren gereinigt, bildet kleine weisse Krystallschuppen, mit grösserem Gehalt an Kohle und Wasserstoff, als dem Myristaldehyd zukommen würde. Limpricht (*Ann. Pharm.* 97, 371). — Myristinsaures Kali liefert beim Erhitzen mit *Chlorphosphorsäure* Myristinanhydrid, mit *Chlorbenzoyl* Benzoe-Myristinsäureanhydrid. Chiozza u. Malerba.

Verbindungen. Löst sich durchaus nicht in Wasser.

Bildet mit den Salzbasen die *myristinsauren Salze*, $C^{28}H^{27}MO^4$. Die der Alkalien werden durch Wasser nicht unter Bildung saurer Salze zerlegt. Playfair.

Myristinsaures Kali. — Man digerirt Myristinsäure mit conc. wässrigem kohlensauren Kali, verdunstet zur Trockne und zieht mit absolutem Weingeist das myristinsaure Kali aus. — Weisse, krystallische Seife, leicht löslich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether. Playfair.

			Playfair. Mittel.
28 C	168	63,11	63,20
27 H	27	10,14	10,16
3 O	24	9,02	9,25
KO	47,2	17,73	17,39
$C^{28}H^{27}KO^4$	266,2	100,00	100,00

Myristinsaures Natron. — Man fügt zu kochender weingeistiger Myristinsäure eine gleichfalls kochende wässrige Lösung von kohlensaurem Natron, die von schwefelsaurem und salzsaurem Natron völlig frei ist, bis zum Ueberschuss, verdunstet im Wasserbade zur vollständigen Trockne, zieht den Rückstand mit kochendem absoluten Weingeist aus und filtrirt kochend. Das beim Erkalten zur Gallerte erstarrte Filtrat wird durch Erwärmen flüssig gemacht und mit $^1/_8$ vom angewandten Weingeist an Wasser vermischt, wodurch etwas Mutterlauge gebildet wird, die etwa vorhandene fremde Salze aufnimmt. Man sammelt das wiederum fest gewordene Salz auf Leinwand und presst stark. Heintz.

Myristinsaurer Baryt. — Wird aus salzsaurem Baryt und myristinsaurem Kali durch doppelte Affinität erhalten. Playfair.

HEINTZ fällt heisse weingeistige Myristinsäure mit heissem conc. wässrigen, essigsauren Baryt, wäscht mit verdünntem Weingeist und heissem Wasser. OUDEMANNS fällt die ammoniakalische Säure mit salzsaurem Baryt. — Sehr leichtes, weisses, perlglänzendes, krystallisches Pulver, aus mikroskopischen, sehr dünnen Blättchen bestehend. — Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Löst sich sehr wenig in Wasser und Weingeist. HEINTZ. PLAYFAIR.

			PLAYFAIR. Mittel.	HEINTZ.	OUDEMANNS.
28 C	168	56,85	56,21	56,92	
27 H	27	9,14	8,94	9,10	
3 O	24	8,12	8,92	8,33	
BaO	76,5	25,89	25,93	25,65	25,34
$C^{28}H^{27}BaO^4$	295,5	100,00	100,00	100,00	

Myristinsaure Magnesia. — Man fällt mit Ammoniak und Salmiak versetzte weingeistige Myristinsäure mit schwefelsaurer Magnesia und wäscht den Niederschlag mit Wasser. — Sehr lockeres Pulver, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Wird bei 140° durchsichtig, bei 150° halbflüssig und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Das lufttrockene Salz hält 9,54 Proc. Wasser. (3 At. = 10,15 Proc. HO). HEINTZ.

Bei 140°.			HEINTZ. Mittel.
28 C	168	70,29	69,99
27 H	27	11,30	11,27
3 O	24	10,04	10,38
MgO	20	8,37	8,36
$C^{28}H^{27}MgO^4$	239	100,00	100,00

Myristinsaures Bleioxyd. — Man fällt das in verdünntem Weingeist gelöste Natronsalz mit salpetersaurem Bleioxyd und wäscht mit Weingeist und Wasser. — Weisses, lockeres, amorphes Pulver, das bei 110 bis 120° zur farblosen Flüssigkeit schmilzt und beim Erkalten zur weissen, undurchsichtigen, amorphen Masse gesteht. HEINTZ.

			HEINTZ.
28 C	168	50,82	50,65
27 H	27	8,16	8,16
4 O	32	9,68	9,95
Pb	104	31,34	31,24
$C^{28}H^{27}PbO^4$	331	100,00	100,00

Myristinsaures und essigsaures Bleioxyd? — Bei mehrtägigem Erhitzen von Myristin mit Bleiessig wird ein schweres weisses, in Wasser unlösliches Pulver erhalten, das Myristinsäure und Essigsäure hält. — Hält 40,91 Proc. C, 6,65 H, 6,86 O und 45,58 PbO, der Formel $4C^{28}H^{27}PbO^4 + C^4H^3O^3,PbO$ entsprechend. PLAYFAIR.

Myristinsaures Kupferoxyd. — Wird aus dem Natronsalz durch Kupfervitriol gefällt. — Blaugrünes, sehr leichtes und lockeres Pulver, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Färbt sich bei etwas über 100° dunkler und sintert zusammen ohne zu schmelzen. HEINTZ.

			Heintz. Mittel.
28 C	168	64,97	64,79
27 H	27	10,44	10,46
3 O	24	9,28	9,37
CuO	40	15,31	15,38
$C^{28}H^{27}CuO^{4}$	259	100,00	100,00

Myristinsaures Silberoxyd. — Wird aus dem Natronsalz und Silbersalpeter durch doppelte Zersetzung erhalten. — Weisses, leichtes, amorphes Pulver, das am Lichte schwach grau wird. — Zersetzt sich erst bei mehr als 100° ohne zu schmelzen. Heintz. Löst sich in wässrigem Ammoniak, bei freiwilligem Verdunsten in grossen durchsichtigen Krystallen anschiessend. Playfair.

			Playfair. Mittel.	Heintz.
28 C	168	50,16	48,82	49,82
27 H	27	8,06	7,98	8,03
4 O	32	9,54	10,92	9,93
Ag	108	32,24	32,28	32,22
$C^{28}H^{27}AgO^{4}$	335	100,00	100,00	100,00

Myristinsäure löst sich leicht in heissem *Weingeist*, daraus beim Erkalten krystallisirend. Sie löst sich leicht in *Aether*. Playfair.

Mit Laurinsäure (VII, 512). — Wie im Allgemeinen beim Zusammenschmelzen von 2 oder 3 fetten Säuren Gemenge entstehen, deren Schmelzpunct unter demjenigen der am schwierigsten schmelzbaren Säure liegt und bei gewissen Verhältnissen Gemenge, die bei niedrigerer Temperatur schmelzen, wie jede der angewandten Säuren, so sinkt auch der Schmelzpunct der Myristinsäure durch Zusatz von Laurinsäure, und zwar, wenn diese 40 Proc. oder mehr des Gemenges beträgt, unter den der Laurinsäure hinab. Die meisten der so erhaltenen Gemenge erstarren in anderer Weise als die reinen Säuren. Heintz.

Tabelle über den Schmelzpunct von Gemengen, die Laurinsäure und Myristinsäure halten.

Nach Heintz.

Ein Gemisch von:

Myristinsäure	Laurinsäure	schmilzt bei	erstarrt bei	Art des Erstarrens.
90	10	51°,8	47°,3	schuppig-krystallisch.
80	20	49°,6	44°,5	sehr fein krystallisch, weder Nadeln noch Schuppen erkennbar.
70	30	46°,7	39°	ebenso.
60	40	43°	39°	unkrystallisch, mit einzelnen glänzenden Stellen.
50	50	37°,4	35°,7	grossblättrig-krystallisch.
40	60	36°,7	33°,5	unkrystallisch, mit einzelnen glänzenden Stellen.
30	70	35°,1	32°,3	unkrystallisch, wellig.
20	80	38°,5	33	ebenso.
10	90	41°,3	36	nadelig-krystallisch.

Gepaarte Verbindungen der Myristinsäure.

Myristinvinester.

$$C^{32}H^{32}O^4 = C^{28}H^{27}O^3,C^4H^5O.$$

PLAYFAIR. *Ann. Pharm.* 37, 157.
HEINTZ. *Pogg.* 92, 447.

Myristinsaures Aethyloxyd.

Man leitet trocknes Salzsäuregas in die heisse Lösung von Myristinsäure in absolutem Weingeist, wäscht das beim Erkalten sich abscheidende Oel wiederholt mit kaltem und löst es in wenig warmem Weingeist. Die beim Erkalten wieder entstehende Oelschicht, nach Entfernung des Weingeists erkältet, lässt harte, grosse, sehr leicht schmelzbare Krystalle anschiessen, von denen man die Mutterlauge abgiesst. HEINTZ. — Spec. Gew. des flüssigen Myristinvinesters 0,864. PLAYFAIR. — Löst sich leicht in heissem Weingeist und Aether.

			PLAYFAIR.	HEINTZ. Mittel.
32 C	192	75,00	73,31	74,82
32 H	32	12,50	12,41	12,51
4 O	32	12,50	14,28	12,67
$C^{28}H^{27}O^3,C^4H^5O$	256	100,00	100,00	100,00

PLAYFAIR gab die Formel $2C^{28}H^{27}O^3,C^4H^5O,HO$.

Myristin.

$$C^{90}H^{86}O^{12} = C^6H^5O^3,3C^{28}H^{27}O^3.$$

PLAYFAIR. *Ann. Pharm.* 37, 155; *Phil. Mag. J.* 18, 102.

Myristearin. Sericin. Von Myristicin (VII, 348) zu unterscheiden. — Findet sich in der Muskatbutter, ohne Zweifel auch in den VII, 1139 angeführten Fetten, aus denen Myristinsäure erhalten wurde, mit Ausnahme des Wallraths.

Die Muskatbutter wurde von BOLLAERT (*Quart. J. of Sc.* 18, 317) und DAVY untersucht. PELOUZE u. BOUDET (*Ann. Pharm.* 29, 41) hielten den Hauptbestandtheil derselben für Margarin. Das Fett der Früchte von *Myristica sebifera* und das von *Myristica officinalis* verhalten sich der Muskatbutter ähnlich. Vergl. BONASTRE (*J. Pharm.* 19, 186; *Ann. Pharm.* 7, 49); BRANDES (*Ann. Pharm.* 7, 52).

Darstellung. Man löst den in kaltem Weingeist unlöslichen Theil der Muskatbutter in kochendem Aether, filtrirt heiss, presst das beim Erkalten sich abscheidende Fett zwischen Fliesspapier und reinigt es durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether, bis der Schmelzpunct constant geworden. PLAYFAIR. — Man erschöpft gepulverte Muskatnüsse mit käuflichem Benzol, filtrirt und lässt freiwillig verdunsten. Die angeschossene Krystallmasse wird durch Umkrystallisiren aus einem Gemenge von 2 Th. absolutem Weingeist und 3 Th. Benzol gereinigt. So werden 10 Proc. der Nüsse an Myristin erhalten. COMAR (*N. J. Pharm.* 35, 471; *Lieb. Kopp* 1859, 366).

Eigenschaften. Weisse, seidenglänzende Krystallmasse. Schmilzt bei 31°, PLAYFAIR, aus Otobafett dargestellt bei 46°. URICOECHEA. (*Ann. Pharm.* 91, 369.)

Berechnung nach WELTZIEN.			PLAYFAIR. Mittel.
90 C	540	74,82	74,51
86 H	86	11,91	12,27
12 O	96	13,27	13,22
$C^{90}H^{86}O^{12}$	722	100,00	100,00

PLAYFAIR gibt die Formel $C^{120}H^{112}O^{15}$ ($= 4C^{28}H^{28}O^4 + C^6H^8O^6 - 7HO$), aber WELTZIEN's Formel ($= 3C^{28}H^{28}O^4 + C^6H^8O^6 - 6HO$) entspricht besser den Verbindungsverhältnissen des Glycerins und stimmt mit PLAYFAIR's Analyse überein.

Zersetzungen. Liefert bei der *trocknen Destillation* Acroleïn und eine fette Säure. — Zerfällt bei längerem Kochen mit *Bleiessig* in Glycerin und Myristinsäure.

Löst sich nicht in *Wasser*, nach allen Verhältnissen in heissem *Aether*, weniger in heissem *Weingeist*.

Benzoe-Myristinsäure-Anhydrid.

$$C^{42}H^{32}O^6 = C^{14}H^5O^2, C^{28}H^{27}O^2.$$

CHIOZZA u. MALERBA. *Ann. Pharm.* 91, 104; *J. pr. Chem.* 64, 33; *Pharm. Centr.* 1854, 794.

Benzoyl-Myristat.

Man erhitzt myristinsaures Kali mit der aequivalenten Menge Chlorbenzoyl im Oelbade, bis der Geruch des letzteren verschwunden ist und zieht die Masse mit kochendem Aether aus, wo die Verbindung beim Erkalten und Verdunsten krystallisirt.

Glänzende, vor dem Trocknen durchsichtige Blättchen, die bei 38° zur farblosen, bei 36° erstarrenden Flüssigkeit schmelzen.

Myriston.

$$C^{54}H^{54}O^2 = C^{28}H^{27}O, C^{26}H^{27}O.$$

OVERBECK. *Pogg.* 86, 587; *Ann. Pharm.* 84, 289.

Wird aus myristinsaurem Kalk durch trockne Destillation erhalten, wie Laurostearon (VII, 520) aus laurinsaurem Kalk.

Weisse, perlglänzende Schuppen, die bei 75° schmelzen und beim Erkalten strahlig-krystallisch erstarren. Wird beim Zerreiben stark electrisch. Geruchlos. Geschmacklos.

			OVERBECK. Mittel.
54 C	324	82,23	81,81
54 H	54	13,71	14,01
2 O	16	4,06	4,18
$C^{54}H^{54}O^2$	394	100,00	100,00

OVERBECK gibt die Formel $C^{50}H^{50}O^2$, aber obige Formel folgt aus der der Myristinsäure (*Lieb. Kopp* 1852, 502).

Vereinigt sich nicht mit 2fach-schwefligsaurem Ammoniak und nicht mit 2fach-schwefligsauren Alkalien. LIMPRICHT (*Ann. Pharm.* 94, 246).

Myristinanhydrid.

$$C^{56}H^{54}O^{6} = C^{28}H^{27}O^{3},C^{28}H^{27}O^{3}.$$

Chiozza u. Malerba. *Gerhardt Traité* 2, 789.

Wird aus myristinsaurem Kali und Chlorphosphorsäure (etwa nach VI, 74) erhalten.

Undeutlich krystallisches Fett. Der Schmelzpunct ist einige Grade niedriger als der der Myristinsäure. — Entwickelt beim Erwärmen sehr angenehm riechende Dämpfe. — Wird durch kochende Kalilauge nur schwierig verseift.

Sauerstoffkern $C^{28}H^{20}O^{8}$.

Antiarin.

$$C^{28}H^{20}O^{10} = C^{28}H^{20}O^{8},O^{2}?$$

Pelletier u. Caventou. *Ann. Chim. Phys.* 26, 57.
G. J. Mulder. *Pogg.* 44, 414; *J. pr. Chem.* 15, 422; *Ann. Pharm.* 28, 305.

Findet sich im Saft des Upasbaumes (*Antiaris toxicaria*, VIII, 76), der einen Gemengtheil des javanischen Pfeilgiftes bildet.

Wird der mit Weingeist vermischte und dadurch haltbar gemachte Saft nach dem Abdestilliren des Weingeists wieder mit kochendem Weingeist erschöpft, so bleibt ein Gemenge von Pflanzeneiweiss, Gummi und Wachs ungelöst, während die Lösung beim Erkalten Wachs, Antiarharz und Eiweiss ausscheidet. Nach Entfernung des Bodensatzes verdunstet, setzt sie anfangs noch Harz und Wachs ab und trocknet endlich zum Extract ein, aus dessen Lösung in kochendem Wasser Antiarin krystallisirt, 3,5 Proc. des trocknen Saftes betragend. Diese Krystalle werden durch Abspülen und Umkrystallisiren gereinigt. Mulder.

Eigenschaften. Die Krystalle (vergl. unten) verlieren beim Erhitzen ihren Wassergehalt, ohne weitere Veränderung. — Schmilzt bei 220°6 zur durchsichtigen Flüssigkeit, die beim Erkalten glasartig erstarrt. — Schwerer als Wasser. Geruchlos. Neutral. Wirkt ins Blut gebracht selbst in kleinen Gaben tödtlich. Mulder. Pelletier u. Caventou.

Getrocknet.			Mulder. Mittel.
28 C	168	62,69	62,38
20 H	20	7,46	7,44
10 O	80	29,85	30,18
$C^{28}H^{20}O^{10}$	268	100,00	100,00

Wird beim *Erhitzen* auf 240°5 braun und gibt saure Gasblasen aus, ohne zu sublimiren. — Bräunt und zersetzt sich mit kaltem *Vitriolöl*. Mulder.

Verbindungen. Mit Wasser. — Vierfach-gewässertes Antiarin. — Schöne, silberglänzende Blättchen, dem äpfelsauren Kalk ähnlich.

Verliert beim Erhitzen auf 112° im Mittel 11,86 Proc. Wasser (4 At. = 11,84 Proc. HO.). MULDER.

Die wasserhaltigen Krystalle lösen sich in 254 Th. Wasser von 22°5, in 27,4 Th. kochendem Wasser. MULDER. — Löst sich leichter in verdünnten *Säuren* und *Alkalien* als in Wasser und wird durch Ammoniak oder Magnesia nicht aus seinen Lösungen gefällt. — Wird durch conc. *Salzsäure* oder *Salpetersäure* ohne Färbung gelöst. Verschluckt bei Mittelwärme trocknes Ammoniakgas und etwas Salzsäuregas, aber verliert beides bei 100° im Luftstrom. MULDER.

Löst sich in 70 Th. *Weingeist*, und in 2792 Th. *Aether* von 22,5 Temperaturgrad. MULDER. — Wird durch *Gallustinctur* (gegen PELLETIER u. CAVENTOU) nicht gefällt. MULDER.

Anhang zu Antiarin.

Antiarharz. — Im Saft des Upasbaumes. — Wird durch Ausziehen des eingetrockneten Saftes mit kochendem Weingeist, Auskochen der sich beim Erkalten ausscheidenden Flocken mit Wasser und nochmaliges Auflösen in kochendem Weingeist erhalten, wo es beim Erkalten in weissen Flocken niederfällt. — Geruchlos, weiss, von glasartigem Bruch und zu feinem Pulver zerreiblich. Klebt zwischen den Fingern, schmilzt bei 60° zur durchscheinenden, farblosen, fadenziehenden Masse, die sich auch bei 225° nicht färbt. — Spec. Gew. 1,032 bei 20°. Reagirt nicht sauer. Nicht giftig. Hält nach dem Trocknen über Vitriolöl im Mittel 81,86 Proc. C, 10,25 H und 7,89 O, der Formel $C^{32}H^{24}O^{2}$ (Rechn. 82,75 C, 10,34 H und 6,91 O) entsprechend. — Löst sich in kaltem *Vitriolöl* mit gelber Farbe, verkohlt in erwärmtem. — Löst sich nicht in *Wasser*. Verbindet sich nicht mit *Salzsäuregas* oder *Ammoniak*. Vertheilt sich in *Kalilauge* zur milchigen Flüssigkeit. Aus der weingeistigen, mit weingeistigem *Bleizucker* vermischten Lösung fällt Wasser Flocken, die 23,44 Proc. Bleioxyd halten. Löst sich in 324 Th. kaltem, 44 Th. kochendem *Weingeist* und in 1,5 Th. *Aether*. MULDER (*Pogg.* 44, 419).

Stammkern $C^{28}H^{30}$; *Sauerstoffkern* $C^{28}H^{26}O^{4}$.

Convallaretin.

$$C^{28}H^{26}O^{6} = C^{28}H^{26}O^{4},O^{2}?$$

WALZ. *N. Jahrb. Pharm.* 10, 149.

Entsteht neben Zucker beim Kochen von Convallarin (VII, 1148) mit Säuren. Man vertheilt Convallarin in verdünnter Schwefelsäure und kocht, wo das anfangs auf dem Wasser schwimmende Convallarin zusammenballt und zu Boden sinkt. — Das gebildete Convallaretin lässt sich durch Aether von etwa unzersetzt gebliebenem Convallarin trennen.

Eigenschaften. Gelbweisse, krystallische Masse, ohne Geruch, von schwachem Harzgeschmack.

	Lufttrocken.		WALZ. Mittel.
28 C	168	69,42	69,01
26 H	26	10,78	10,81
6 O	48	19,80	19,18
$C^{28}H^{26}O^{6}$	242	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Löst sich in *Vitriolöl* unter schwacher Bräunung, durch Wasser fällbar. — 2. Wird durch *Salpetersäure* von 1,54 spec. Gew. unter heftiger Einwirkung gelöst. — 3. Wird durch *Alkalien* nicht verändert.

Löst sich leicht in *Aether*.

Glucosid des Convallaretin's.

Convallarin.

Walz. *Jahrb. pr. Pharm.* 7, 281; ferner 8, 78. — *N. Jahrb. Pharm.* 5, 1; ferner 10, 145.

Vorkommen. In der *Convallaria majalis.* — Auch aus *Convallaria multiflora* (VIII, 85) erhielt Walz früher (*Jahrb. pr. Pharm.* 7, 171) Krystalle, deren Natur aber nicht festgestellt ist.

Darstellung. Aus der während oder nach der Blüthe mit der Wurzel gesammelten und getrockneten Pflanze. Man kocht die grobgepulverte Pflanze mit Wasser aus, verarbeitet den Absud nach VII, 1149 auf Convallamarin, zieht den Rückstand mit Weingeist von 0,84 spec. Gew. aus, fällt die Tincturen mit Bleiessig, befreit das Filtrat durch Hydrothion von Blei, destillirt den Weingeist ab und lässt den Rückstand krystallisiren. Die mit Harz und Chlorophyll gemengten Convallarinkrystalle werden gesammelt, gepresst und mit Aether gewaschen. Die Mutterlauge hält noch Convallarin neben Convallamarin, nach folgenden Weisen zu gewinnen. — a. Man fällt mit Wasser, entzieht dem niederfallenden Gemenge von Convallarin und Harz letzteres durch Aether und lässt aus Weingeist mit Hülfe von Thierkohle krystallisiren. Im Wasser bleibt Convallamarin gelöst. — b. Man neutralisirt fast vollständig mit Natronlauge, verdunstet zum Extract, wäscht dieses mit Aether aus, entzieht dem Ungelösten Convallamarin durch Wasser und reinigt das zurückbleibende Convallarin durch Umkrystallisiren aus Weingeist mit Hülfe von Thierkohle. — Werden die nach a und b erhaltenen wässrigen, stark gefärbten Lösungen mit Thierkohle digerirt, so nimmt diese noch Convallarin auf, das durch Auskochen mit Weingeist gewonnen werden kann, während Convallamarin gelöst bleibt.

Eigenschaften. Rectanguläre Säulen. Schmeckt in Wasser oder Weingeist gelöst im Schlunde kratzend.

	Bei 100°.		Walz. Mittel.
34 C	204	63,16	62,95
31 H	31	9,60	10,17
11 O	88	27,24	26,98
$C^{34}H^{31}O^{11}$	323	100,00	100,00

So nach Walz.

Zersetzungen. 1. Schmilzt über 100° und *verbrennt* bei stärkerem Erhitzen Kohle lassend. — 2. Wird durch längeres Kochen mit verdünnten *Säuren* in Convallaretin und Zucker zerlegt. $2C^{34}H^{31}O^{11} + 2HO = 2C^{28}H^{26}O^5 + C^{12}H^{12}O^{12}$. Walz. — 3. Löst sich langsam in *Vitriolöl* und färbt sich braun. — 4. Löst sich in *Salpetersäure* von 1,54 spec. Gew. unter lebhaftem Aufbrausen und gelber Färbung. — 5. Wird durch kalte *Kalilauge* langsam gelöst, durch erwärmte zersetzt.

Verbindungen. Löst sich sehr wenig in *Wasser*, aber ertheilt demselben die Eigenschaft wie Seifenwasser zu schäumen.

Löst sich leicht in *Weingeist* und wird durch Wasser oder *Aether* gefällt.

Anhang zu Convallaretin und Convallarin.

Convallamarin.

WALZ. *N. Jahrb. Pharm.* 5, 1; ferner 10, 145.

Der Bitterstoff der *Convallaria majalis.*

Darstellung. Man fällt den Absud von getrockneten Maiblumenwurzeln, oder den bei Darstellung von Convallarin gewonnener Absud der ganzen Pflanze mit Bleiessig, befreit das Filtrat mit wenig überschüssigem kohlensauren Natron von Blei, fällt mit Gerbsäure, wäscht und trocknet den Niederschlag. Man erschöpft den völlig ausgetrockneten und zerriebenen Niederschlag mit Weingeist, digerirt die Tincturen zur Entfernung der Gerbsäure mit Kalkhydrat, destillirt aus dem Filtrat den Weingeist ab, befreit es durch Einleiten von Kohlensäure von gelöst gebliebenem Kalk und verdunstet zur Trockne. Das erhaltene Convallamarin hält noch Harz und Asche, welches erstere man mit Aether auszieht. Zur völligen Entfernung von Aschenbestandtheilen fällt man es in Wasser gelöst nochmals mit Gerbsäure und gewinnt es aus dem Niederschlage wie oben. — Auch aus der bei Darstellung von Convallarin nach VII, 1148 erhaltenen wässrigen Lösung wird das Convallamarin durch Ausfällen mit Gerbsäure wie oben gewonnen.

Eigenschaften. Weisses Pulver mit kleinen Krystallen untermengt. Schmeckt eigenthümlich, anhaltend bittersüss.

	Bei 100°.		WALZ. Mittel.
46 C	276	53,91	53,71
44 H	44	8,59	8,36
24 O	192	37,50	37,93
$C^{46}H^{44}O^{24}$	512	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Erweicht in der Wärme und *verbrennt* beim Erhitzen ohne Rückstand. — 2. Wird durch Kochen mit verdünnten *Säuren* in Convallamaretin und Zucker zerlegt. $C^{46}H^{44}O^{24} = C^{40}H^{36}O^{16} + \frac{1}{2}C^{12}H^{12}O^{12} + 2HO$. WALZ. — Auch *Kalilauge* bildet Zucker. — 3. Wird durch *Vitriolöl* gebräunt, in wässriger Lösung schön violett gefärbt, dann auf Zusatz von mehr Wasser wieder entfärbt. — 4. Löst sich in *Salpetersäure* von 1,54 spec. Gew. langsam mit schwach gelber Farbe.

Verbindungen. Löst sich leicht in *Wasser*, in wässrigem *Ammoniak* ohne Färbung und bleibt beim Verdunsten unverändert zurück. Die wässrige Lösung verändert die meisten Reagentien nicht, aber fällt aus salpetersaurem Quecksilberoxydul weissen, dann grau werdenden Niederschlag und trübt *Chlorwasser*, *Iodwasser*, wässriges *Zweifach-Chlorplatin* und *Eisenvitriol* schwach.

Löst sich leicht in *Weingeist*, nicht in *Aether*. — Wässriges Convallamarin erzeugt mit *Gerbsäurelösung* weissen Niederschlag, der bald zum Harz wird.

Convallamaretin.

WALZ. *N. Jahrb. Pharm.* 10, 147.

Entsteht neben Zucker beim Erwärmen von Convallamarin mit Säuren. (Vergl. VII, 1149).

Man kocht Convallamarin mit verdünnter Schwefelsäure, löst das ausgeschiedene Harz nach dem Waschen mit Wasser in Weingeist, behandelt die Lösung mit Thierkohle und lässt das Filtrat verdunsten. Die zurückbleibende, gelbweisse, undeutlich krystallische Masse wird mit absolutem Aether behandelt, wodurch wenig, wohl aus dem Convallamarin stammende Beimengungen entfernt werden.

Gelbweisses, krystallisches Pulver von schwachem Harzgeschmack.

			Walz. Mittel.
40 C	240	59,40	59,89
36 H	36	8,91	8,99
16 O	128	31,69	31,12
$C^{40}H^{36}O^{16}$	404	100,00	100,00

Schmilzt über 100°, bläht sich auf und *verbrennt*. — Löst sich langsam in *Vitriolöl* mit rothbrauner Farbe, fällbar durch Wasser. — Bildet mit concentrirter *Salpetersäure* gelbe, durch Wasser fällbare Lösung. — Wird durch *Salzsäure, Aetzammoniak* und *Kalilauge* nicht verändert.

Löst sich in *Weingeist*, durch *Wasser* und *Aether* fällbar.

Stammkern $C^{28}H^{28}$; *Sauerstoffkern* $C^{28}H^{22}O^{16}$.

Chinasäure.

$$C^{28}H^{22}O^{22} = C^{28}H^{22}O^{16},O^{6}.$$

$$\text{Richtiger } C^{14}H^{12}O^{12} = C^{14}H^{12}O^{8},O^{4}.$$

Hoffmann. *Crell. Ann.* 2, 314.
Vauquelin. *Ann. Chim.* 59, 162.
Schrader. *Berl. Jahrb.* 14, 133.
Berzelius. *Scher. Ann.* 1, 436.
Pelletier. u. Caventou. *Ann. Chim. Phys.* 15, 340; *Schw.* 2, 431.
O. Henry u. Plisson. *J. Pharm.* 13, 268; 15, 399; *Ann. Chim. Phys.* 35, 165; *Schw.* 57, 89. — *Ann. Chim. Phys.* 47, 427.
Liebig. *Pogg.* 21, 1. — *Ann. Pharm.* 6, 14; *Pogg.* 29, 70.
Baup. *Ann. Chim. Phys.* 51, 57; *Ann. Pharm* 6, 1; *Pogg.* 29, 64.
Woskressensky. *Ann. Pharm.* 24, 257; *Pharm. Centr.* 1838, 827.
Wackenroder. *Repert.* 73, 145.
Wöhler. *Ann. Pharm.* 45, 354. — 51, 145; *J. pr. Chem.* 32, 417.
Kremers. *Ann. Pharm.* 72, 92; *Pharm. Centr.* 1850, 181.
O. Hesse. *Ann. Pharm.* 110, 194; Ausz. *Chem. Centr.* 1859, 695; *J. pr. Chem.* 77, 376; *Chim. pure* 1, 419. — *Ann. Pharm.* 110, 333; Ausz. *Chem. Centr.* 1859, 631; *J. pr. Chem.* 77, 371, *Chim. pure* 1, 469. — *Ann. Pharm.* 112, 52; Ausz. *Chem. Centr.* 1860, 7; *J. pr. Chem.* 79, 315; *Chim. pure* 2, 32. — *Ann. Pharm.* 114, 292; Ausz. *Chem. Centr.* 1860, 377; *Chim. pure* 3, 12. Sämmtliche Abhandl. auch als Dissertation: Unters. über die Chinongruppe, Göttingen 1860.
Clemm. *Ann. Pharm.* 110, 345; *Chem. Centr.* 1859, 681; *J. pr. Chem.* 77, 371; *Chim. pure* 1, 469.
Zwenger u. Siebert. *Ann. Pharm.* 115, 108; Ausz. *Chem. Centr.* 1860, 912; *J. pr. Chem.* 82, 246; *Chim. pure* 3, 73. — *Ann. Pharm.* Suppl. 1, 77.

Acide kinique. — Das schon früher durch Hermbstädt (*Crell chem. Ann.* 1785, 2, 115), Deschamp u. A. bekannt gewordene *Chinasalz* wurde von Hoffmann, Apotheker in Leer, 1785 und Vauquelin als Verbindung von Chinasäure mit Kalk erwiesen.

Vorkommen. In den echten Chinarinden. — In der Maracaibochinarinde, Winckler (*Repert.* 105, 194), der *China nova surinamensis*, Hlasiwetz (*Ann. Pharm.* 79, 144), gegen Stenhouse (*Ann. Pharm.* 54, 100; *Phil. Mag. J.* 26, 198), der zu wenig Rinde untersuchte. — Im Heidelbeerkraut (*Vaccinium Myrtillus*), in den Kaffeebohnen zu etwa 5/10 Proc. Zwenger u. Siebert. (Vergl. VII, 925.) Wohl auch in den Kaffeeblättern und in den folgenden Pflanzentheilen, Zwenger u. Siebert, [insofern Stenhouse (*Phil. Mag. J.* (4) 7, 21; *Ann. Pharm.* 89, 244) aus diesen, wie aus den Kaffeebohnen, beim Destilliren mit Schwefel-

säure und Braunstein Chinon (V, 639) erhielt]: in den Blättern von *Ilex aquifolium* und *paraguayensis*, *Ligustrum vulgare*, *Hedera Helix*, *Quercus Robur*, *Qu. Ilex*, *Ulmus campestris*, *Fraxinus excelsior* und *Cyclopia latifolia*. — Die Ericineen *Calluna vulgaris*, *Pyrola umbellata*, *Rhododendron ferrugineum* und *Arbutus Uva Ursi* liefern bei der trocknen Destillation Ericinon, ULOTH (*Ann. Pharm.* 111, 222) [einerlei mit Hydrochinon, HESSE], vielleicht aus Chinasäure stammend. ZWENGER. (Vergl. Zers. durch tr. Destill.) Bei Arbutus wohl aus Arbutin (VII, 848). KR. — Nicht im Tannensplint, wie BERZELIUS früher vermuthete. WÖHLER. (*Ann. Pharm.* 52, 142) STENHOUSE.

Darstellung des chinasauren Kalks. — A. Aus Chinarinde. Man verdunstet die bei Darstellung von Chinin durch Fällen des schwefelsauren Auszugs mit überschüssiger Kalkmilch erhaltene Flüssigkeit zum Syrup, decanthirt vom Gips, verdunstet im Wasserbade zum weichen Extract, kocht dieses 2 bis 3 Mal mit Weingeist aus und löst den Rückstand in wenig Wasser, wo die Lösung nach einigen Tagen zum Krystallbrei erstarrt. Dieser wird stark gepresst und durch Umkrystallisiren gereinigt. Die Mutterlaugen liefern noch mehr Salz. HENRY u. PLISSON. Auch kann man das Filtrat der durch Kalk gefällten Basen (mit Alaunerdehydrat, BERZELIUS) mit Thierkohle oder Bleioxydhydrat digeriren und nach dem Beseitigen des gelösten Bleis mit Hydrothion zur Krystallisation verdunsten. HENRY u. PLISSON. — 2. Man kocht Chinarinde mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, filtrirt heiss und setzt zum Filtrat allmählich so viel frischgefälltes Bleioxydhydrat, bis die Flüssigkeit neutral und nicht mehr roth, sondern blassgelb ist. (Bei zu wenig Oxyd bleibt Farbstoff gelöst, bei zu viel fällt basisch-chinasaures Bleioxyd nieder.) — Man entfernt aus dem Filtrate das Blei durch Hydrothion, filtrirt, fällt durch Kalkmilch Chinin und Cinchonin und dampft das Filtrat zum Syrup ein, der beim Erkalten einen Krystallbrei von chinasaurem Kalk liefert. HENRY u. PLISSON. — Der im Extractum Chinae frig. par. sich häufig findende Absatz ist unreiner chinasaurer Kalk. Er wird durch Fällen seiner wässrigen Lösung mit Bleizucker, Einleiten von Hydrothion ins Filtrat und Verdunsten nach Entfernung des Schwefelbleis in Krystallen erhalten. OSNICKE (*Pharm. Centr.* 1838, 158).

B. Aus Heidelbeerkraut. Man kocht die frische, im Mai gesammelte Pflanze mit Wasser unter Zusatz von Aetzkalk, verdunstet den Absud und fällt den chinasauren Kalk durch Weingeist. Der klebrige Niederschlag wird in essigsäurehaltigem Wasser gelöst, durch Zusatz von Bleizucker von Farbstoffen befreit und das von Blei befreite Filtrat zum Syrup verdunstet, wo nach einigen Tagen chinasaurer Kalk anschiesst. ZWENGER.

C. *Aus Kaffeebohnen.* Man kocht die stark getrockneten (oder gerösteten) und grob zerstossenen Bohnen wiederholt mit Wasser aus, engt den Absud nach Zusatz von Kalkmilch anfangs über freiem Feuer, später, nach dem Filtriren, auf dem Wasserbade zum Syrup ein, fügt das zweifache Maass starken Weingeists zu und trennt den nach 24 Stunden entstandenen Niederschlag von der Caffein haltenden Lösung. Man wäscht den Niederschlag mit Weingeist, presst aus, löst in heissem Wasser, fällt das Filtrat nach schwachem Ansäuren mit Essigsäure durch Bleizucker, wo gerbsaures Bleioxyd und andere Substanzen niederfallen, nach deren Abfiltriren man die Chinasäure durch Bleiessig fällt. Das er-

haltene Bleisalz nach dem Auswaschen mit Hydrothion unter Wasser zerlegt, liefert wässrige Chinasäure, die durch Neutralisiren mit kohlensaurem Kalk in Kalksalz verwandelt wird. ZWENGER u. SIEBERT.

Der chinasaure Kalk wird durch wiederholtes Umkrystallisiren oder durch Fällen mit Weingeist von 36° B. und Auflösen in Weingeist von 18° B. gereinigt.

Abscheidung der Säure aus dem Kalksalz. 1. Man zersetzt das in Wasser gelöste Kalksalz durch eine genau entsprechende Menge Kleesäure, filtrirt vom kleesauren Kalk ab und verdunstet zur Krystallisation. VAUQUELIN. HESSE wendet einen kleinen Ueberschuss von Oxalsäure an, den er aus dem Filtrat mit Bleizucker entfernt. Das überschüssige Bleioxyd ist dann durch Hydrothion zu beseitigen. — 2. Man fällt die wässrige Lösung mit Bleiessig, zerlegt den gewaschenen, in Wasser vertheilten Niederschlag durch Hydrothion, filtrirt und verdunstet. BERZELIUS. — 3. Man zerlegt das Kalksalz durch wässrige oder weingeistige Schwefelsäure.

Eigenschaften. Grosse, harte, wasserhelle, tafelartige Krystalle des 2- und 1-gliedrigen Systems mit characteristischem Hemimorphismus an der rechten Seite der horizontalen Achse. — Fig. 83, u : u = 146° 8'; i : u = 125° 75'. WOSKRESSENSKY. KNOP unterscheidet folgende Formen: 1. Fig. 81, die rechte Kante u : u gerade abgestumpft durch eine Fläche t (Fig. 82). u : u = 132° 20' und 47° 40'. i : u = 127° 20' u. 52° 40'. — 2. Es kommt noch dazu eine Abstumpfung der untern vorderen Kanten und oberen hintern Kanten u : i durch 4 Octaederflächen 0'. 0' : i = 112° 12' beob., 112° 5' berech.; 0' : u = 121° 20' beob., = 120° 30' berechnet. — 3. Wie vorher, aber die Abstumpfungen durch 0' treten nur an der rechten Seite auf; zwischen i : t rechts oben und unten zwei Abstumpfungen α (Fig. 85) und β, zwischen α und t. α : i = 154° ungefähr beobachtet, 154° 25' berechnet, α : α = 128° ungefähr beobachtet, 128° 50' berechnet. β : i = 108° 40'. — 4. Dieselbe Combination, aber die Octaederflächen wie bei 2. — 5. Die linken Flächen u, Fläche t rechts und die beiden Octaederflächen von 3. — 6. 4 Flächen u, Fl. i, Fl. m (Fig. 84), Fl. β, oben und unten rechts; die beiden Octaederflächen von 3. — 7. Die linken Flächen u, Fl. t rechts, Fl. β rechts oben und unten, die beiden Octaederflächen von 3. u. Fl. i. — 8. Die linken Flächen u und die Flächen 0' von 3. — 9. Die von ZWENGER aus Heidelbeerkraut dargestellten zeigen Fl. i, u, links oben u. unten α, rechts die beiden 0' Flächen von 3, t, β, α. — Der Habitus der Krystalle entweder durch Vorherschen von u prismatisch, oder durch Vorherschen von i tafelartig, meistens aber rhombisch-sphenoidisch. AD. KNOP (*Ann. Pharm.* 119, 328).

Spec. Gew. 1,637 bei 8°,5. HENRY u. PLISSON. Verliert bei 100° nicht an Gewicht. Schmilzt unter Wasserverlust (vergl. unten) bei 161°,6 (corrigirt). HESSE, ZWENGER u. SIEBERT; bei 155°, WOSKRESSENSKY, sie wird bei wenig über 100° weich und klebend und schmilzt bei 140°. CLEMM. Erstarrt beim Erkalten zur harten, amorphen Masse. — Schmeckt rein und stark sauer. — Molecularrotationsvermögen links, stärker in kalter, als in heissbereiteter wässriger Lösung, am kleinsten, wenn geschmolzene Säure gelöst wurde. HESSE.

		Krystalle.		Liebig.	Woskressensky.	Hesse.
14 C		84	43,75	43,51	43,50	43,8
12 H		12	6,25	6,30	6,28	6,1
12 O		96	50,00	50,19	50,22	50,1
$C^{14}H^{12}O^{12}$		192	100,00	100,00	100,00	100,0

	Clemm.	Zwenger u. Siebert. a.	b.
C	43,38	43,51	43,50
H	6,51	6,55	6,45
O	50,11	49,94	50,05
	100,00	100,00	100.00

Die Analysen in Mittelzahlen. a aus Kaffeebohnen, b aus Heidelbeerkraut. Zwenger u. Siebert. — Henry u. Plisson (*J. Pharm.* 15, 395) fanden 10 Proc. Kohle weniger; Baup, der 47,62 Proc. C und 5,82 H fand, könnte nach Hesse Chinid analysirt haben. — Liebig gab zuerst die richtige Formel (*Ann. Pharm.* 27, 259), Gerhardt (*Traité* 3, 132) u. A. verdoppelten diese zu $C^{28}H^{22}O^{22}$ + 2Aq., wobei die Säure als zweibasisch angesehen und in ihr und im Silbersalz Krystallwasser vorausgesetzt wurde. Hesse und Clemm widerlegten Gerhardt's Annahme und bestätigten die Richtigkeit von Liebig's Formel.

Zersetzungen. 1. Beim *Erhitzen* auf 220° bis 225° wird Chinasäure, im letzteren Falle, indem sie sich bräunt, unter Verlust von Wasser in Chinid verwandelt. $C^{14}H^{12}O^{12} = C^{14}H^{10}O^{10} + 2HO$. Hesse. Die Entwicklung von Wasser beginnt bei 155° und beträgt 4,7 bis 5,2 Proc. Woskressensky. Die Säure entwickelt gegen 165° 10 Proc. Wasser, ohne dass ein constantes Gewicht erreicht wird, bei 220° beträgt der Verlust mehr als 13 Proc. Hesse. Clemm's Chinasäure wurde schon bei 160 bis 170° braun und unter Blasenwerfen zersetzt, nach Hesse wohl wegen Rückhalt an Schwefelsäure. — Chinasäure, die über 200° erhitzt wurde, hält kleine Mengen Carbohydrochinonsäure, durch salzsaures Eisenoxyd nachweisbar. Hesse.

2. In der Retorte der *trocknen Destillation* unterworfen, schmilzt Chinasäure, kocht und bräunt sich bei etwa 280°, lässt Wasser und mit blassblauer Farbe brennendes Gas entweichen. Bei stärkerem Erhitzen sublimiren gelbliche Säulen, die schmelzen und sich zum öligen Destillat verdichten, das Hydrochinon, (V, 641) Benzoesäure, Carbolsäure, Benzol und salicylige Säure (Carbohydrochinonsäure? Kr.) hält. Der schwarzbraune Rückstand bläht sich zuletzt stark auf. Wöhler. Bildung des Hydrochinons $C^{14}H^{12}O^{12} = C^{12}H^{6}O^{4} + 2CO + 6HO$. Die vom Oel getrennten Krystalle des Destillats sind Pelletier u. Caventou's *Brenzchinasäure.* — Bei der trocknen Destillation von chinasauren Salzen werden wässrige Ameisensäure und Sublimat von Chinon (V, 639) erhalten. Woskressensky. Es wird bei der trocknen Destillation von Chinasäure, je nachdem sie an Basen gebunden oder frei ist, bald Hydrochinon, bald Ericinon, $C^{24}H^{12}O^{8}$, bei der trocknen Destillation des Baryt- oder Kalksalzes auch Brenzkatechin (V, 785) gebildet. Zwenger u. Siebert. — 3. *Verbrennt* bei raschem Erhitzen mit gelber Flamme und Geruch nach verbrennender Tartersäure. Wakkenroder.

4. Die Lösung von Chinasäure in wässriger *Phosphorsäure* entwickelt beim Einengen reichliche Mengen Gas und scheidet auf Wasserzusatz braune Substanz ab, während Phosphohydrochinon-

säure gelöst bleibt. HESSE. Bildung der Phosphohydrochinonsäure: $C^{14}H^{12}O^{12} + PO^5,3HO = C^{12}H^7O^5,PO^5 + 2CO + 8HO$. Der durch Neutralisiren der Lösung mit kohlensaurem Kalk erhaltene wässrige phosphohydrochinonsaure Kalk zerfällt beim Stehen oder Erwärmen unter Bildung von Hydrochinon und phosphorsaurem Kalk, er erzeugt beim Vermischen mit Bleizucker phosphohydrochinonsaures Bleioxyd, das sich theilweis als weisser Niederschlag ausscheidet, theilweis erst durch Ammoniak als blassgelber Niederschlag gefällt wird. Beide Niederschläge zerfallen beim Trocknen unter Freiwerden von Chinon. HESSE. — 5. In mässig erwärmtem *Vitriolöl* löst sich Chinasäure unter Entwicklung von Kohlenoxydgas zu Bisulfohydrochinonsäure. $C^{14}H^{12}O^{12} + 4SO^3 = C^{12}H^6S^4O^{16} + 2CO + 6HO$. Bei etwa 100° wird auch schweflige Säure frei. HESSE. Die anfangs farblose Lösung wird beim Erwärmen grasgrün, endlich schwarz. HENRY u. PLISSON. Wasserfreie Schwefelsäure (und rauchendes Vitriolöl) bildet ebenfalls Bisulfohydrochinonsäure, aber verkohlt viel Chinasäure. HESSE.

6. *Mit Chlor.* — Beim Destilliren von Chinasäure oder chinasaurem Kupferoxyd mit Braunstein, Kochsalz und verdünnter Schwefelsäure werden, indem sich das Gemisch anfangs heftig aufbläht, Kohlensäure und etwas Chlor entweichen lässt, ein saures flüssiges und ein gelbes krystallisches Destillat erhalten. In diesem finden sich wässrige Ameisensäure, Chlorchinon (V, 658), Bichlorchinon (V, 660), Trichlorchinon (V, 665) und Chloranil (V, 667), sowie Pentachloraceton, $C^6HCl^5O^2$ (früher als *α*-Oel bezeichnet). Beim Kochen von wässriger Chinasäure mit so grossen Mengen von Salzsäure und chlorsaurem Kali, dass fortwährend Chlor und chlorige Säure entweichen, werden zu Anfang ebenfalls chlorhaltige Substitutionsproducte des Chinons gebildet, die neben Pentachloraceton auftreten und durch Zurückgiessen des Destillats und fortgesetztes Kochen in dieses Product verwandelt werden. Auch chlorärmere, vom Aceton abstammende Producte können erhalten werden. STÄDELER. (*Ann. Pharm.* 69, 300 und 111, 293). In verdünnter wässriger Chinasäure ist nach dem Einwirken von chlorsaurem Kali und Salzsäure Carbohydrochinonsäure nachweisbar. HESSE. — 7. Durch Eintropfen von *Brom* in wässrige Chinasäure wird Carbohydrochinonsäure gebildet. Bei Anwendung reiner Chinasäure wird kein Gas entwickelt, es treten zugleich blassgelbe lange, in Wasser unlösliche Nadeln auf, kaum $^1/_{150}$ der Chinasäure betragend. HESSE.

8. *Salpetersäure* bildet aus Chinasäure Oxalsäure, anfangs auch eine eigenthümliche Säure. HENRY u. PLISSON. — 9. Beim Erhitzen mit *Braunstein* und verdünnter *Schwefelsäure* werden Kohlensäure und Chinon erzeugt. WOSKRESSENSKY. — 10. *Bleisuperoxyd* entwickelt beim Eintragen in wässrige Chinasäure Kohlensäure und bildet Hydrochinon. HESSE. $C^{14}H^{12}O^{12} + 2PbO^2 = C^{12}H^6O^4 + 2CO^2 + 6HO + 2PbO$. Ein Theil der Chinasäure wird durch das erzeugte Bleioxyd gebunden und dann nicht zerlegt oder nur langsam beim Kochen unter gleichzeitiger Bildung von basischem Salz. HESSE. — 11. Wird durch Kochen mit wässrigem *zweifach-chromsauren Kali* nicht verändert. WACKENRODER. — 12. Aus dem wässrigen Gemisch von Chinasäure mit salpetersaurem Silberoxyd und überschüssiger Kalilauge wird beim Kochen Silber reducirt. WACKENRODER. — 13. Wird beim Erhitzen mit *Anilin* zu Chinanilid. HESSE. — 14. Wird durch *Emulsin* nicht verändert. SCHOONBROODT (*Par. Soc. Bull.* 1, 107).

Verbindungen. Löst sich in $2^1/_2$ Th. *Wasser* von 9°, in viel weniger heissem. HENRY u. PLISSON. Die Lösung schimmelt beim Stehen. Die conc. Lösung erscheint als dicker Syrup.

Die Chinasäure treibt die Kohlensäure aus ihren Salzen aus. Sie ist *einbasisch.* HESSE. CLEMM. Ihre Salze sind $C^{14}H^{11}MO^{12}$, zweifachsaure oder Doppelsalze werden nicht erhalten. HENRY u. PLISSON. HESSE. CLEMM. Die Darstellung eines halbsauren Barytsalzes, dem neutralen salicylsauren Baryt (VI, 196) entsprechend, gelingt nicht. CLEMM. Im $^1/_4$ sauren Bleisalz, im Eisenoxydsalz und im halbsauren Kupferoxydsalz sind mehr als 1 At. Wasserstoff durch Metall ersetzt; in letzterem wenigstens nach dem Trocknen, es lässt sich vor dem Trocknen mit HESSE als $C^{14}H^{11}CuO^{12}$, CuO,HO + 2Aq. betrachten. — Die chinasauren Salze sind meistens krystallisirbar und neutral reagirend; sie lösen sich mit Ausnahme des basischen Bleisalzes in Wasser, nicht in starkem Weingeist, höchstens in solchem von 32° B. Durch starken Weingeist werden sie als klebrige Masse gefällt. Sie verlieren ihr Krystallwasser nur schwierig und meistens noch nicht bei 100°. Zers. beim Erhitzen vergl. oben. — Die Säure verhindert die Fällung der Metalloxyde durch Kalilauge wie Tartersäure. HESSE.

Chinasaures Ammoniak. — Die neutrale Lösung von Chinasäure in Ammoniak wird beim Abdampfen, auch im Vacuum, durch Ammoniakverlust sauer und lässt nicht krystallischen Rückstand. HENRY u. PLISSON. Mit überschüssiger Chinasäure versetztes wässriges Ammoniak wird auch bei langem Stehen nicht durch absoluten Weingeist gefällt. WACKENRODER. Krystallisirte Chinasäure entwickelt aus kohlensaurem Ammoniak beim Zusammenreiben Kohlensäure und ballt zur feuchten Masse zusammen, die im Wasserbade das überschüssige Ammoniak verliert und zur neutralen Masse zusammenschmilzt. Diese ist wohl das Ammoniaksalz. CLEMM.

Chinasaures Kali. — Bitteres Gummi, nicht krystallisirbar, auch nicht nach Zusatz freier Chinasäure. HENRY u. PLISSON. Nicht krystallisirbarer Syrup. CLEMM. Die Lösung verhält sich gegen absoluten Weingeist wie das Ammoniaksalz. WACKENRODER.

Chinasaures Natron. — Durch Neutralisiren von Chinasäure mit reinem oder kohlensaurem Natron. Krystallisirt langsam in schönen, wasserhellen, sechsseitigen Säulen, HENRY u. PLISSON, in grossen, perlglänzenden, weissen, rhombischen Säulen oder Tafeln. CLEMM. Luftbeständig. HENRY u. PLISSON. Schmeckt nicht bitter. BAUP. Verliert bei 160° kein Krystallwasser. HENRY u. PLISSON. Schmilzt bei 100° zur farblosen Flüssigkeit unter Verlust von Krystallwasser, aber wird selbst bei 190° noch nicht völlig wasserfrei und noch nicht zersetzt. CLEMM. Löst sich in $^1/_2$ Th. Wasser von 15°, BAUP, weniger in Weingeist. HENRY u. PLISSON. — Hält 4 At. Krystallwasser. BAUP.

	Krystalle.		CLEMM. Mittel.
$C^{14}H^{11}O^{11}$	183	73,20	
NaO	31	12,40	12,31
4 HO	36	14,40	
$C^{14}H^{11}NaO^{12}$,4Aq.	250	100,00	

Chinasaurer Baryt. — Wässrige Chinasäure und chinasaures Kali werden durch Barytwasser oder salzsauren Baryt nicht getrübt, aber nach Zusatz von Weingeist entstehen langsam Flocken. WACKENRODER. Das neutrale Salz wird durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Baryt erhalten. Krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten der weingeistigen Lösung in langen durchsichtigen Octaedern von eckelerregendem Geschmack, die an der Luft verwittern. HENRY u. PLISSON. Es wird in Dihexaëdern mit 6 At. Krystallwasser, die nicht an der Luft verwittern, BAUP, nur als theilweis krystallische Masse, CLEMM, erhalten. Hält 29,25 Proc. BaO, HENRY u. PLISSON. (Rechnung $C^{14}H^{11}O^{11}$, BaO = 29,48 Proc. BaO).

Krystallische Masse.			CLEMM. Mittel.
$C^{14}H^{11}O^{11}$	183	58,37	
BaO	76,5	24,40	24,17
6 HO	54	17,23	
$C^{14}H^{11}BaO^{12}$,6Aq.	313,5	100,00	

Chinasaurer Strontian. — a. *Mit 10 At. Wasser.* — Leicht krystallisirbar. Dem Kalksalz ähnlich und vielleicht isomorph, aber verwittert leicht an der Luft durch Fortgehen von 3 At. Wasser und wird deutlich perlglänzend. Löst sich in 2 Th. Wasser von 12°, in weniger heissem. BAUP. CLEMM.

			CLEMM. Mittel.
$C^{14}H^{11}O^{11}$	183	56,34	
SrO	51,8	15,95	16,02
10 HO	90	27,71	
$C^{14}H^{11}SrO^{12}$,10Aq.	324,8	100,00	

b. *Mit 15 At. Wasser.* — Nadeln, die rasch an der Luft verwittern.

Gepresst.			CLEMM. Mittel.
$C^{14}H^{11}O^{11}$	183	49,49	
SrO	51,8	14,01	13,81
15 HO	135	36,50	
$C^{14}H^{11}SrO^{12}$,15Aq	369,8	100,00	

Chinasaurer Kalk. — Findet sich in den Chinarinden. — Kalkwasser fällt wässrige Chinasäure selbst beim Kochen nicht und auf Zusatz von Weingeist erst nach langem Stehen. Aus wässrigen chinasauren Alkalien fällt Chlorcalcium erst nach Zusatz von Ammoniak und Weingeist beim Stehen Niederschläge. WACKENRODER. — Chinasaurer Kalk bildet in Berührung mit Zuckerkalk kein basisches Salz; auch wird weder aus der mit weingeistiger Salzsäure, noch aus der mit überschüssiger Chinasäure versetzten Lösung ein anderes als das 10fach-gewässerte einfach-saure Salz erhalten. HESSE.

Zehnfach-gewässerter. — *Darstellung* VII, 1151. Rhomboïdale Blättchen von 78 und 112°, oft durch Abstumpfung der beiden spitzen Winkel sechseckig. BAUP. Sehr grosse, durchsichtige, oft geschobene Tafeln, welche zwischen den Zähnen biegsam, fast geschmacklos sind. VAUQUELIN. HENRY u. PLISSON. Wird aus sauren Lösungen in stark glänzenden, concentrischen Säulen erhalten. HESSE.

Verliert an trockner Luft in einigen Tagen 10 bis 12 Proc. Wasser, Liebig; verliert an der Luft rasch 1 At., über Vitriolöl 7 At. Wasser. Hesse. Grössere Krystalle werden an der Luft oberflächlich perlglänzend, ohne zu verwittern. Clemm. — Schmilzt bei raschem Erhitzen auf 100° in seinem Krystallwasser, verliert dieses vollständig bei 120°, dann bei 180° nicht mehr an Gewicht und bräunt sich selbst bei 200° nicht. Das getrocknete Salz, auf 215° erhitzt, beginnt zu schmelzen und bräunt sich unter Verlust von 1,2 Proc. wegen einiger Zersetzung. Hesse. — Löst sich in 5 Th. kaltem Wasser, Vauquelin, in 6 Th. Wasser von 16°, Baup, viel reichlicher in heissem. Löst sich nicht in höchst rectificirtem Weingeist, aber in solchem von 20° B. Henry u. Plisson. — Dreht in wässriger Lösung die Polarisationsebene nach links. Hesse.

	Getrocknet.		Hesse.	Zwenger u. Siebert. a.	b.
14 C	84	39,81	39,8	39,38	39,25
11 H	11	5,21	5,4	5,45	5,34
11 O	88	41,71	41,7	41,86	42,13
CaO	28	13,27	13,1	13,31	13,28
$C^{14}H^{11}CaO^{12}$	211	100,00	100,0	100,00	100,00

a aus Heidelbeerkraut, b aus Kaffee. — Hält 13,3 Proc. Kalk, Henry u. Plisson, 13,14 Proc. Liebig.

	Krystalle.		Baup.	Liebig.	Hesse.	Clemm.
$C^{14}H^{11}O^{11}$	183	60,80				
CaO	28	9,30	9,38	9,18	9,33	9,17
10 HO	90	29,90	29,56	29,81	29,77	
$C^{14}H^{11}CaO^{12}$,10Aq	301	100,00				

Aus Heidelbeerkraut erhaltenes Salz hielt 29,98, aus Kaffee erhaltenes 29,81 Proc. Wasser. Zwenger u. Siebert.

Chinasaure Bittererde. — Weisse Warzen, die bei 100° ihr Krystallwasser abgeben, ohne dabei oder beim Verbrennen zu schmelzen. Clemm. Luftbeständig. Löst sich sehr leicht in Wasser. Henry u. Plisson.

			Clemm.
$C^{14}H^{11}O^{11}$	183	71,21	
MgO	20	7,78	7,80
6 HO	54	21,01	20,65
$C^{14}H^{11}MgO^{12}$,6Aq	257	100,00	

Alaunerdehydrat scheint nicht mit Chinasäure vereinbar. — Die chinasauren Salze fällen die Salze des *Chroms* und *Urans* nicht. Vauquelin, Pelletier u. Caventou.

Chinasaures Manganoxydul. — Die chinasauren Alkalien fällen Manganoxydulsalze nicht. — Schwach rosenrothe, krystallische Krusten, die sich bei 180° nicht verändern und beim Verbrennen nicht schmelzen. — Löst sich in etwa 200 Th. kaltem Wasser. Clemm.

			Clemm.
$C^{14}H^{11}O^{11}$	183	83,71	
MnO	35,6	16,29	16,17
$C^{14}H^{11}MnO^{12}$	218,6	100,00	

Chinasaures Zinkoxyd. — Man fällt das Kalksalz mit Zinkvitriol und verdunstet das Filtrat, wo schmutzig weisse Blättchen und kleine Krystallwarzen anschiessen. HENRY u. PLISSON. — Weisse Krusten, unveränderlich bei 180° und beim Verbrennen nicht schmelzend. CLEMM. Löst sich sehr leicht in Wasser. HENRY u. PLISSON.

	Krusten.		ZWENGER u. SIEBERT. a.	b.	HENRY u. PLISSON.	CLEMM.
14 C	84	37,56	37,25			
11 H	11	4,91	5,13			
11 O	88	39,38	39,48			
ZnO	40,6	18,15	18,14	18,10	17,79	17,95
$C^{14}H^{11}ZnO^{12}$	223,6	100,00	100,00			

a aus Heidelbeerkraut, b aus Kaffee.

Chinasaures Cadmiumoxyd. — Dem Zinksalz im Aussehen und beim Erhitzen gleichend. Löst sich in etwa 250 Th. kaltem Wasser. CLEMM.

			CLEMM.
$C^{14}H^{11}O^{11}$	183	74,09	
CdO	64	25,91	25,97
$C^{14}H^{11}CdO^{12}$	247	100,00	

Chinasaures Bleioxyd. — Bleizucker fällt wässrige oder mit Alkalien verbundene Chinasäure erst auf Zusatz von Ammoniak. Bleiessig fällt aus conc. wässriger oder aus weingeistiger Chinasäure starken weissen Niederschlag, leicht löslich in Bleiessig und in Wasser, beim Stehen krystallisch und perlglänzend werdend. WACKENRODER.

a. *Viertelsaures. (Basisches).* — Wird durch Bleiessig aus wässrigem chinasauren Kalk gefällt. PELLETIER u. CAVENTOU. Ein Ueberschuss des Fällungsmittels löst den Niederschlag, daher man besser nicht vollständig ausfällt. BAUP. — Man fällt die kochende Lösung des einfach-sauren Salzes mit Ammoniak und wäscht bei Abschluss von Kohlensäure rasch mit kochendem Wasser. WOSKRESSENSKY. Zieht leicht Kohlensäure an der Luft an. Verliert beim Erhitzen Wasser, ohne sich bei 200° weiter zu verändern. Löst sich in Essigsäure und anderen Säuren.

	Bei 200°.		WOSKRESSENSKY.	
14 C	84	13,91	13,53	14,93
8 H	8	1,32	1,25	1,49
8 O	64	10,59	11,86	
4 PbO	448	74,18	73,36	
$C^{14}H^{8}Pb^{4}O^{12}$	604	100,00	100,00	

Hält 72,73 Proc. Bleioxyd, BAUP, 72,52 Proc. LIEBIG. — REICHHARDT (*Chem. Bestandth. der Chinarinden. Braunschw.* 1855) erwähnt ein Salz mit 69,34 Proc. PbO bei 100°.

b. *Einfach-saures.* — Die Lösung von Bleioxydhydrat in wässriger Chinasäure erstarrt beim Verdunsten im Wasserbade zur nadeligen Krystallmasse. HENRY u. PLISSON. Erst aus der syrupsdicken Mutterlauge werden Nadeln erhalten, die nach dem Trocknen an mässig warmer Luft 2 At. Krystallwasser halten.

Baup. Luftbeständig, schmeckt süss. Löst sich leicht in Wasser, auch in Weingeist von 32° B. Henry u. Plisson.

	Bei 100°.		Henry u. Plisson.
$C^{14}H^{11}O^{11}$	183	62,04	
PbO	112	37,94	37,48
$C^{14}H^{11}PbO^{12}$	295	100,00	

Chinasaures und essigsaures Bleioxyd? — Beim Kochen von wässriger Chinasäure mit viel überschüssigem Bleizucker und Vermischen des zum Syrup verdunsteten Filtrats mit Weingeist schiessen deutliche Krystalle an, die neben Chinasäure auch Essigsäure halten. Woskressensky.

Chinasaures Eisenoxyd. — Chinasäure schützt die Eisenoxydsalze vor der Fällung durch Alkalien. Rose. Wässrige Chinasäure färbt sich mit salzsaurem Eisenoxyd nicht, Hesse, sie färbt die schwachgelbe Lösung von salzsaurem Eisenoxyd stärker gelb, beim Kochen dunkelroth und bildet salzsaures Eisenoxydul. Wackenroder. — Die rothbraune Lösung von Eisenoxydhydrat in wässriger Chinasäure lässt beim Verdunsten halbkrystallische, sehr herbe Masse, nicht an der Luft feucht werdend, sehr leicht löslich in Wasser. Henry u. Plisson. — *Zweifach-saures (Basisches).* — Wurde bei raschem Verdunsten einer Lösung, die chinasaure Salze und salzsaures Eisenoxyd hielt, zufällig erhalten. — Mikroskopische, chromoxydfarbene Blättchen, löslich in Salzsäure. Verliert über Vitriolöl Wasser, dann bei 100° nichts mehr und zersetzt sich bei 170°. Hesse.

	Bei 100°.		Hesse.
28 C	168	38,44	38,0
21 H	21	4,82	4,8
2 Fe	56	12,82	12,4
24 O	192	43,92	44,8
$2(C^{14}H^{10}O^{10}),HO,Fe^2O^3$	437	100,00	100,0

Chinasaures Kobaltoxydul. — Scheidet sich aus der schön dunkelrothen Lösung erst nach mehrmaligem Eintrocknen zum Syrup und Verdünnen mit Wasser in kleinen rothen Warzen, die rasch verwittern und heller werden. Verliert nach dem Trocknen über Vitriolöl oder an der Luft bei 150° 5 At. Wasser und wird blauroth. Schmilzt nicht beim Verbrennen. Clemm.

	Verwittert.		Clemm.
$C^{14}H^{11}O^{11}$	183	68,93	
CoO	37,5	14,12	14,08
5 HO	45	16,95	16,97
$C^{14}H^{11}CoO^{12},5HO$	265,5	100,00	

Chinasaures Nickeloxydul. — Aus der dunkelgrünen Lösung werden schwierig Krystallwarzen erhalten, die an der Luft rasch verwittern und heller werden. Schmilzt nicht beim Verbrennen. Clemm.

	Lufttrocken.		Clemm.
$C^{14}H^{11}O^{11}$	183	68,90	
NiO	37,6	14,16	14,24
5 HO	45	16,94	
$C^{14}H^{11}NiO^{12},5HO$	265,6	100,00	

Chinasaures Kupferoxyd. — Wässrige chinasaure Alkalien fällen die Kupferoxydsalze nicht, Vauquelin, Pelletier u. Caventou, aber auf Zusatz von Kalilauge entsteht ein bläulich-grüner Niederschlag, Wackenroder, der sich in überschüssigem Alkali löst. Liebig.

a. *Halbsaures (basisches).* — 1. Man zerlegt wässrigen chinasauren Baryt mit der nicht völlig genügenden Menge Kupfervitriol und fügt zum klaren Filtrat einige Tropfen Barytwasser, wo beim Stehen oder Abdampfen regelmässige Krystalle erhalten werden. LIEBIG. — 2. Man kocht wässrige Chinasäure mit überschüssigem Kupferoxydhydrat, BAUP, und fällt das Filtrat mit Aetherweingeist. ZWENGER u. SIEBERT. Hier ist das schwer lösliche Salz schwierig vom überschüssigen Kupferoxydhydrat zu trennen. LIEBIG. — 3. Wird auch beim Verdunsten von chinasaurem Kalk mit essigsaurem Kupferoxyd unter Entweichen von Essigsäure in kleiner Menge gebildet. BAUP. LIEBIG. — Schön grüne, glänzende, luftbeständige Krystalle. BAUP. LIEBIG. Verliert über Vitriolöl nur anhängendes Wasser, KREMERS, 1 bis 2,5 Proc. betragend, HESSE, bei 100 bis 120° 4 At. Krystallwasser, LIEBIG, und zersetzt sich über 140°. KREMERS. — Löst sich in 1150 bis 1200 Th. Wasser von 18°. BAUP.

	Krystalle.		WOSKRESSENSKY. Mittel.	KREMERS. Mittel.	HESSE. Mittel.	ZWENGER u. SIEBERT.
14 C	84	29,03	28,17	28,83	28,85	28,84
14 H	14	4,83	4,85	4,95	5,00	5,05
14 O	112	38,71	40,51	38,80	38,90	38,69
2 CuO	79,4	27,43	26,47	27,42	27,25	27,42
$C^{14}H^{10}Cu^{2}O^{12}$,4Aq	289,4	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Oder:

	Krystalle.		BAUP.	LIEBIG.	KREMERS.	HESSE.	ZWENGER u. SIEBERT.
$C^{14}H^{10}O^{10}$	174	60,14					
2 CuO	79,4	27,43	27,59	27,63			
4 HO	36	12,43	14,48	12,83	12,85	12,25	12,43
$C^{14}H^{10}Cu^{2}O^{12}$,4Aq	289,4	100,00					

	Getrocknet.		WOSKRESSENSKY. Bei 150°.
14 C	84	33,15	32,38
10 H	10	3,94	3,94
10 O	80	31,57	32,56
2 CuO	79,4	31,34	31,12
$C^{14}H^{10}Cu^{2}O^{12}$	253,4	100,00	100,00

b. *Einfach-saures.* — Durch Zusammenbringen von überschüssiger wässriger Chinasäure mit kohlensaurem oder Kupferoxydhydrat und Erkälten oder freiwilliges Verdunsten. Man beseitigt etwa niederfallendes basisches grünes Salz und krystallisirt aus chinasäurehaltigem Wasser um. — Blassblaue Blätter oder Nadeln, die 5 At. Krystallwasser halten und davon $^{2}/_{5}$ an der Luft verlieren. Löst sich in etwa 3 Th. kaltem Wasser, die Lösung zerlegt sich beim Stehen, rascher beim Erwärmen durch Ausscheidung von basischem Salz. BAUP. HENRY u. PLISSON beschreiben grüne, leicht lösliche Nadeln mit 17,5 Proc. Kupferoxyd bei 100°, die vielleicht hierher gehören ($C^{14}H^{11}CuO^{12}$ = 17,92 Proc. CuO).

Chinasaures Quecksilberoxyd. — Wässrige und mit Alkalien neutralisirte Chinasäure fällt weder die Quecksilberoxyd- noch die Oxydulsalze. VAUQUELIN. WACKENRODER. Die Lösung des Oxyds in der wässrigen Säure krystallisirt nicht, aber setzt in der Hitze rothgelbes Pulver ab. HENRY u. PLISSON.

Chinasaures Silberoxyd. — Die chinasauren Alkalien fällen Silbersalze nicht. VAUQUELIN. PELLETIER u. CAVENTOU. Das Gemisch von wässriger Chinasäure oder chinasauren Salzen mit salpetersaurem Silberoxyd schwärzt sich bald durch Abscheidung von Metall. WOSKRESSENSKY. — Man digerirt wässrige Chinasäure mit frischgefälltem kohlensauren Silberoxyd und verdunstet die neutral gewordene Flüssigkeit im Vacuum bei Lichtabschluss. WOSKRESSENSKY. Weisse kugelige Warzen, die sich leicht am Licht schwärzen. BAUP. Verliert bei 100° nicht an Gewicht. HESSE. Schmilzt beim Erhitzen. CLEMM. Löst sich leicht in Wasser, weniger in Weingeist. HENRY u. PLISSON.

	Krystalle.		WOSKRESSENSKY. Mittel.	HESSE.	CLEMM.
14 C	84	28,09	28,31	28,2	27,67
11 H	11	3,67	3,75	3,7	3,80
Ag	108	36,12	36,03	35,7	36,13
12 O	96	32,12	31,91	32,4	32,40
$C^{14}H^{11}AgO^{12}$	299	100,00	100,00	100,0	100,00

Aus Heidelbeerkraut erhaltenes Silbersalz hielt 36,10, aus Kaffee erhaltenes 36,27 Proc. Silber. ZWENGER u. SIEBERT.

Die chinasauren Alkalien fällen die *Goldsalze* nicht. VAUQUELIN. PELLETIER u. CAVENTOU.

Chinasäure vereinigt sich nicht mit *Harnstoff*. HLASIWETZ. (*Wien. Acad. Ber.* 20, 207.) — Sie löst sich in wässrigem *Weingeist* reichlicher als in solchem von 94 Proc. und kaum in *Aether*. WACKENRODER.

Fernere Verbindung: Mit *Chinin* und *Cinchonin*.

Chinid.

$C^{14}H^{10}O^{10}$.

O. HESSE. *Ann. Pharm.* 110, 335.

Bildung. Beim Erhitzen von Chinasäure. VII, 1153.

Darstellung. Man erhitzt Chinasäure im Luftbade auf 220 bis 250°, löst die braune Masse in kochendem Weingeist, entfernt die beim Erkalten sich ausscheidende braune, zähe Substanz und krystallisirt die bei freiwilligem Verdunsten anschiessenden Krystalle aus Wasser um.

Salmiakartige, kleine Krystalle, die sich bei Gegenwart einiger Basen unter Wasseraufnahme in chinasaures Salz verwandeln. — Reagirt sauer. — Löst sich leicht in kaltem und heissem *Wasser*, wenig in verdünntem *Weingeist*. Ohne Färbung mit Eisenchlorid.

	Bei 100°.		HESSE. Mittel.
14 C	84	48,28	48,50
10 H	10	5,75	5,95
10 O	80	45,97	45,55
$C^{14}H^{10}O^{10}$	174	100,00	100,00

Gepaarte Verbindungen der Chinasäure.

Chinavinester.

$$C^{18}H^{16}O^{12} = C^{14}H^{11}O^{11}, C^{4}H^{5}O.$$

HESSE. A. a. O.

Chinasäure Aether.

Wird durch Erhitzen von chinasaurem Silberoxyd mit Jodvinester erhalten. Man vertreibt den überschüssigen Jodvinester, erschöpft den Rückstand mit absolutem Weingeist und verdunstet.

Gelber Syrup, bei Mittelwärme zähe, bei 50° dünnflüssig, von bitterem Geschmack und Gewürzgeruch.

	Im Vacuum.		HESSE.
18 C	108	49,09	48,8
16 H	16	7,27	7,5
12 O	96	43,64	43,7
$C^{14}H^{11}O^{11},C^{4}H^{5}O$	220	100,00	100,0

Scheint bei etwa 240 bis 250° im Kohlensäurestrom unzersetzt zu destilliren, doch wird schon wenig über 100° ein grosser Theil unter Aufschäumen zersetzt. — Verdampft auf Platinblech *erhitzt* anfangs mit weissem Rauch und verbrennt endlich mit heller Flamme. — Wird durch *Wasser* langsam zersetzt.

Löst sich leicht in *Wasser* und *Weingeist*, schwieriger in *Aether*.

Chinanilid.

$$C^{26}NH^{17}O^{10} = C^{14}H^{11}(C^{12}NH^{6})O^{10}.$$

HESSE. A. a. Orten.

Erhitzt man Chinasäure mit überschüssigem Anilin auf 180°, so werden Wasser und Anilin verflüchtigt, und ein beim Erkalten erstarrender Rückstand erhalten. Diesem entzieht Aether unverbundenes Anilin, worauf durch Auflösen in Aetherweingeist das Anilid erhalten wird.

Die beim Erkalten und Verdunsten anschiessenden, kleinen, weissen, seidenglänzenden Nadeln verlieren, wenn sie nach dem Trocknen über Vitriolöl auf 90° erhitzt werden, 6,4 bis 6,6 Proc. Wasser (2 At. = 6,32 HO), schmelzen bei weiterem Erhitzen auf 174° (corrigirt) und erstarren blättrig. Neutral. — Wird erst über 240° zersetzt, ohne zu sublimiren. — Löst sich leicht in Wasser und Weingeist, schwer in Aether.

	Krystalle.		HESSE.		Bei 90°.		HESSE.
26 C	156	54,74	54,5	26 C	156	58,42	58,5
N	14	4,91		N	14	5,24	
19 H	19	6,66	6,7	17 H	17	6,33	6,5
12 O	96	33,69		10 O	80	30,01	
$C^{26}NH^{17}O^{10}$,2HO	285	100,00		$C^{26}NH^{17}O^{10}$	267	100,00	

Nachtrag zu Band V, 643.

1. Carbohydrochinonsäure.

$$C^{14}H^{6}O^{8} = C^{12}H^{6}O^{4},2CO^{2}.$$

O. Hesse. (1859). *Ann. Pharm.* 112, 52; 114, 292; *Untersuchungen über die Chinongruppe.* Göttingen 1860. — *Ann. Pharm.* 122, 221.
E. Lautemann. *Ann. Pharm.* 120, 315.

Bildung. 1. Beim Einwirken von Brom auf wässrige Chinasäure. (VII, 1154.) — 2. Beim Erhitzen von Chinasäure über 200°, beim Einwirken von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf verdünnte wässrige Chinasäure oder von Braunstein und Schwefelsäure auf wässrigen chinasauren Kalk werden kleine Mengen Carbohydrochinonsäure gebildet, durch salzsaures Eisenoxyd nachweisbar. Hesse.

Darstellung. Man fügt zu wässriger Chinasäure Brom in Antheilen von je 10 Tropfen, bis davon auch nach mehrmaligem Schütteln und 12-stündigem Stehen der Flüssigkeit ungelöst bleibt. Man giesst vom ungelösten Brom ab, verdünnt, filtrirt und versetzt mit kohlensaurem Bleioxyd, so lange dasselbe noch unter stürmischer Gasentwicklung Bromblei bildet. Das Filtrat, im Wasserbade zum dicken Syrup verdunstet, und mit etwa 5 Maass Aether geschüttelt, gibt an diesem Carbohydrochinonsäure ab, die nach dem Abdestilliren des Aethers als brauner, krystallischer Rückstand bleibt. Reinigung durch Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser mit Hülfe von Thierkohle. — Oder man versetzt die mit Brom behandelte und filtrirte Lösung mit kohlensaurem Bleioxyd, bis dieses anfängt organische Substanzen aufzunehmen, fällt das Filtrat mit Bleizuckerlösung, dann nach dem Sammeln des Niederschlages noch mit Ammoniak. Durch Zerlegen der unter Wasser vertheilten Niederschläge mit Hydrothion, Aufkochen und Verdunsten des Filtrats wird aus dem ersten Niederschlage Carbohydrochinonsäure erhalten. Die aus dem zweiten Bleiniederschlage gewonnene Säure hält noch unzersetzte Chinasäure, von der sie durch Aether getrennt werden kann. Hesse.

Eigenschaften. Durch Erhitzen auf 100° wird die krystallisirte Säure (vergl. unten) wasserfrei erhalten. Schmilzt bei 207° (corrigirt) unter einiger Zersetzung, erstarrt zwischen 160 und 170° strahligkrystallisch. Hesse. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen theilweis ohne Zersetzung. Lautemann. — Schmeckt sauer, zugleich bitter. Röthet Lackmus. Hesse.

Bei 100°.			Hesse. Mittel.
14 C	84	54,54	54,05
6 H	6	3,90	3,95
8 O	64	41,56	42,00
$C^{14}H^{6}O^{8}$	154	100,00	100,00

Der Carbohydrochinonsäure sehr ähnlich verhalten sich die folgenden Säuren. 1. *Moringerbsäure* (VII, 897) und *Morin* (VII, 902), die nach Hlasiwetz' Formel (VII, 898) mit Carbohydrochinonsäure isomer sind. — 2. *Deuterokatechusäure* ($C^{16}H^{8}O^{8}$) und *Tritokatechusäure* ($C^{18}H^{10}O^{8}$). Beide Säuren nimmt Strecker (*Ann. Pharm.* 118, 280) im Katechu vorkommend an, indem er zugleich die als Katechin (VI, 302) beschriebene Verbindung bald für eine, bald für die andere, bald endlich für ein Gemenge beider Säuren hält. — 3. *Protokatechusäure.* Sie

ist nach LAUTEMANN (*Ann. Pharm.* 120, 315) als einerlei mit Carbohydrochinonsäure zu betrachten, da auch letztere Säure beim Erhitzen mit Bimsstein Brenzkatechin zu liefern vermag. Vergl. unten. Aber nach HESSE (*Ann. Pharm.* 122, 221) unterscheidet das Verhalten gegen tartersaures Kupferoxyd beide Säuren, so dass sie nur als isomer zu betrachten sind. — 4. *Oxysalicylsäure.* Von dieser hält LAUTEMANN (*Ann. Pharm.* 120, 316) für wahrscheinlich, dass sie in Carbohydrochinonsäure (oder letztere in Oxysalicylsäure) überzugehen vermöge. — 3 und 4 sind hier anhangsweise abgehandelt.

Zersetzungen. 1. Zerfällt beim Schmelzen, besonders leicht beim *Erhitzen* auf 240 in Kohlensäure und Hydrochinon (V,640). $C^{14}H^6O^8 = C^{12}H^6O^4 + 2CO^2$. HESSE. Beim Erhitzen mit Bimsstein wird statt des Hydrochinons Brenzkatechin erhalten, welches letztere, wie es scheint, unter nicht näher bekannten Umständen in Hydrochinon überzugehen vermag. LAUTEMANN. (*Ann. Pharm.* 120, 316). — 2. Wird durch kochende verdünnte *Salpetersäure* nicht verändert, durch concentrirte unter Freiwerden von Wärme und salpetriger Säure in Oxalsäure mit einer Spur gelber Substanz verwandelt. — 3. Löst sich ohne Gasentwicklung in wasserfreier *Schwefelsäure* mit blauer, im auffallenden Lichte bräunlicher Farbe. Aus der Lösung wird keine gepaarte Schwefelsäure erhalten. — Löst sich langsam in Vitriolöl und verkohlt beim Erhitzen. — 4. *Brom* löst sich in der wässrigen Säure langsam unter Gasentwicklung. — 5. Wässrige Carbohydrochinonsäure mit *2-fach kohlensaurem Kalk* und Luft in Berührung färbt sich dunkel, fast schwarz und setzt schwarzen Niederschlag ab, der mit Säuren braust. HESSE. — 6. Die wässrige Säure scheidet aus *Kupferoxydhydrat* und *tartersaurem Kupferoxydkali* Oxydul, aus *Quecksilberoxyd-* und *Silbersalzen* Metall. Verdünnte wässrige Carbohydrochinonsäure bei 8 bis 10° mit neutralem Silbersalpeter vermischt, wird bei Lichtabschluss in 1/4 Stunde dunkel und hat nach 3 Stunden Metall ausgeschieden. HESSE. Nach LAUTEMANN (*Ann. Pharm.* 120, 317) reducirt wässrige Carbohydrochinonsäure erst beim Erwärmen, nicht aber in der Kälte salpetersaures Silberoxyd.

Verbindungen. *Mit Wasser.* — *Zweifach-gewässerte Carbohydrochinonsäure.* — Garbenförmig gruppirte Nadeln, rhombische Blättchen oder körnige Krystalle. Dimorph, die körnigen Krystalle verzerrte Zwillingsgestalten des 2- und 1-gliedrigen Systems. An den 2-gliedrigen Nadeln konnte die Endigung nicht beobachtet werden; es sind rhombische Säulen mit grader Abstumpfung der scharfen Kanten. Spaltbar senkrecht zu den Säulenflächen. HESSE. — Verliert beim Erhitzen auf 85 bis 100° im Mittel 10,5 Proc. Wasser (Rechnung 2 At. = 10,46 HO). HESSE.

Lufttrocken oder über Vitriolöl.			HESSE.
14 C	84	48,83	48,4
8 H	8	4,65	4,7
10 O	80	46,52	46,9
$C^{14}H^6O^8,2Aq$	172	100,00	100,0

Krystallisirte Carbohydrochinonsäure löst sich in 40 bis 50 Theilen Wasser von 17° und sehr leicht in kochendem Wasser. HESSE.

Die Säure bildet mit den Basen *Salze*, die meistens leicht löslich in Wasser, schwer oder nicht löslich in Weingeist sind. HESSE betrachtet die Säure als einbasisch und das Ammoniaksalz als basisches Salz,

in dem 1 At. Ammoniak Krystallwasser vertritt. $C^{14}H^5(NH^4)O^8 + NH^3$. Wahrscheinlicher möchte STRECKER's Ansicht (*Handwörterb.* 2. Aufl. 2, 2, 996) beizupflichten sein, der die Säure als zweibasisch ansieht. — Die Carbohydrochinonsäure zerlegt die kohlensauren alkalischen Erden. Ihre Salze bräunen sich an der Luft und färben sich in Berührung mit wenig Anderthalb-Chloreisen violett, mit mehr schön purpurviolett bis chromgrün, besonders in neutraler Lösung. HESSE.

Ammoniaksalz. — Beim Ueberleiten von trocknem Ammoniakgas nehmen 100 Th. trockne Carbohydrochinonsäure 22,3 bis 22,7 Th. Ammoniak (2 At. = 22,08 NH^3) auf, ohne Wasser abzugeben. Die entstandene Verbindung, über Vitriolöl vom Ammoniaküberschuss befreit, hält 44,7 Proc. C und 6,2 H, der Formel $C^{14}H^6O^8,2NH^3$ (Rechn. 44,68 Proc. C, 6,38 H) entsprechend. Sie entwickelt an feuchter Luft rasch Ammoniak und löst sich in Wasser und Weingeist mit alkalischer Reaction. Letztere Lösung lässt beim Verdunsten kleine saure Krystalle. Wasserhaltiger Aether löst das Ammoniaksalz theilweis, einen Theil, vielleicht $C^{14}H^6O^8,NH^3 + 2Aq$, zurücklassend. — Aetherweingeistige Carbohydrochinonsäure trübt sich beim Einleiten von Ammoniakgas und klärt sich dann durch Abscheidung concentrisch vereinigter Säulen. Gleichzeitig werden braune Substanzen gebildet. HESSE.

Das *Kalisalz* wird aus seiner wässrigen Lösung durch Weingeist als Syrup gefällt. — Das *Manganoxydulsalz* bildet kleine, leicht in Wasser lösliche Säulen. — Das *Zinksalz* bildet Blättchen. — Wässrige Carbohydrochinonsäure gibt mit *Brechweinstein* graugelben Niederschlag. HESSE.

Bleisalz. — Aus wässriger Carbohydrochinonsäure fällt wässriger oder weingeistiger Bleizucker gelblichen, amorphen Niederschlag, leicht löslich in Salpetersäure, schwierig in Essigsäure. Dabei bleibt ein Theil der Carbohydrochinonsäure in der freiwerdenden Essigsäure gelöst, so dass Ammoniak das Filtrat noch fällt. HESSE.

Bei 100 bis 130°.			HESSE. Mittel.
14 C	84	17,49	17,35
5 H	5	1,04	1,10
3 Pb	311,1	64,80	65,40
10 O	80	16,67	16,15
$C^{14}H^5PbO^8,2PbO$	480,1	100,00	100,00

Wässrige Carbohydrochinonsäure färbt *salzsaures Eisenoxyd* tief dunkelgrün, durch Zusatz von 2-fach-kohlensaurem Natron oder von Tartersäure, salzsaurem Eisenoxyd und Ammoniak wird das Gemenge violett. HESSE. LAUTEMANN.

Carbohydrochinonsäure löst sich sehr leicht in *Weingeist* und *Aether*. — Die wässrige Säure fällt *Leimlösung* nicht. HESSE.

2. *Protokatechusäure.* — Wird aus Piperinsäure (VII, 479) durch schmelzendes Kalihydrat neben Oxalsäure, Essigsäure und Huminkörpern erhalten. $C^{24}H^{10}O^8 + 16HO = C^{14}H^6O^8 + C^4H^4O^4 + C^4H^2O^8 + 2CO^2 + 14H$. — Man erhitzt Kalihydrat mit wenig Wasser in einer Silberschale zum Schmelzen, trägt unter beständigem Umrühren Piperinsäure ein und erhitzt, so lange noch Gasentwicklung stattfindet. Die erkaltete Masse, in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, filtrirt und mit Aether geschüttelt, gibt an diesen Protokatechusäure ab. — Oder man fügt zur Schmelze nur so viel Schwefelsäure, dass schwach saure Reaction eintritt, engt stark ein und entzieht dem Rückstande durch Auskochen mit Weingeist protokatechusaures Kali, dessen Lösung man verdunstet, wieder mit Wasser aufnimmt und mit Bleizucker fällt, wo anfangs gelbe, später rein weisse Flocken niederfallen. Letztere für sich

gesammelt, mit Wasser gewaschen und durch Hydrothion zerlegt, liefern die wässrige Protokatechusäure. — Durch Verdunsten wird die wasserhaltige Säure in garbenförmig-gruppirten Krystallen und Blättchen erhalten, die bei 100° 2 At. Wasser verliert und dann $C^{14}H^{6}O^{8}$ ist. Sie reagirt sauer, löst sich schwierig in kaltem, leichter in heissem Wasser, auch in Weingeist und Aether. Sie zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und Brenzkatechin. Mit überschüssigen Basen der Luft ausgesetzt färbt sie sich dunkel. Sie fällt aus ammoniakalischem salzsauren Baryt erst auf Zusatz von Weingeist Flocken. Mit Bleizuckerlösung erzeugt die wässrige Säure weisse Flocken, $C^{14}H^{5}O^{7},3PbO$ (= $C^{14}H^{4}Pb^{2}O^{8}$, PbO,HO), die bei 130° ein At. Wasser weniger halten, sich in Ammoniak, Kalilauge und Essigsäure lösen. Letztere Lösung scheidet beim Verdunsten farblose Körner, $C^{14}H^{5}PbO^{8},2HO$, ab, die bei 140° 2 At. Wasser verlieren und sich schwierig in verdünnter Essigsäure lösen. — Die wässrige Protokatechusäure färbt Eisenoxydulsalze nicht, bei Spuren von Eisenoxyd entsteht violette Färbung. Mit wenig salzsaurem Eisenoxyd versetzt wird sie dunkelgrün, unter Bildung von Eisenoxydul, das Gemenge wird durch überschüssiges Kali tief roth, durch darauf folgenden Zusatz von Salzsäure violett, dann farblos. — Sie scheidet aus tartersaurem Kupferoxydkali auch beim Kochen kein Kupferoxydul, aus essigsaurem Kupferoxyd anfangs keinen Niederschlag, aber beim Stehen oder Erwärmen rothes Pulver, das sich in Tartersäure mit blauer Farbe löst. Aus ammoniakalischem Silbersalpeter scheidet sie sogleich schwarzen Niederschlag. STRECKER (*Ann. Pharm.* 118, 280).

3. *Oxysalicylsäure.* — Wird durch Kochen von Monoiodsalicylsäure mit Kalilauge erhalten. $C^{14}IH^{5}O^{6} + KO,HO = C^{14}H^{6}O^{8} + KI$. — Man löst Monoiodsalicylsäure (vergl. deren Darstellung *Ann. Pharm.* 120, 300) in concentrirter Kalilauge, kocht ein, bis fast alles Wasser vertrieben ist, die Masse zu schmelzen beginnt und alle Iodsalicylsäure zerlegt ist. (Dieses erkennt man an dem Gelb-, dann Braunwerden der Schmelze, sowie daran, dass herausgenommene Proben mit verdünnter Salzsäure keine schwerlösliche Iodsalicylsäure mehr ausscheiden). — Man verdünnt durch Eingiessen in Wasser, übersättigt mit Salzsäure, lässt erkalten und entzieht dem schwach gelbbraunen Filtrat mit Aether die gebildete Oxysalicylsäure, die beim Verdunsten des Aethers in gefärbten Krystallen zurückbleibt. Reinigung durch Auflösen in Wasser, Ausfällen mit Bleizucker und Zerlegen des Bleisalzes mit Hydrothion. — Stark glänzende, gut ausgebildete, concentrisch gruppirte Nadeln ohne Krystallwasser, von der Zusammensetzung $C^{14}H^{6}O^{8}$, bei vorsichtigem Erhitzen theilweis unzersetzt sublimirbar, leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether. — Schmilzt bei 193° (uncorrigirt), zerfällt bei 210 bis 212° in Kohlensäure und Brenzkatechin, dem wechselnde Mengen Hydrochinon beigemengt sind. Vergl. oben. — Färbt sich mit Alkalien augenblicklich röthlich, dann rasch braun, ebenso bräunen und zersetzen sich die oxysalicylsauren alkalischen Erden an der Luft. — Die wässrige Säure färbt salzsaures Eisenoxyd tief königsblau, erst nach Zusatz von 2fach-kohlensaurem Natron schön violett, letztere Färbung erzeugt auch Zusatz von salzsaurem Eisenoxyd, Tartersäure und Ammoniak. Die wässrige Säure erzeugt mit Bleizucker gelblichweissen Niederschlag, leicht löslich in Essigsäure, nicht in Wasser, sie verändert salpetersaures Silberoxyd in der Kälte nicht, aber reducirt es leicht und vollständig beim Erwärmen. LAUTEMANN (*Ann. Pharm.* 120, 311).

Weincarbohydrochinonsäure.

$$C^{18}H^{10}O^{8} = C^{14}H^{4}O^{6},C^{4}H^{6}O^{2}.$$

HESSE. A. a. O.

Carbohydrochinonsäure-Aether.

Man löst Carbohydrochinonsäure in Weingeist von 90 Proc., sättigt mit Salzsäuregas, destillirt den Weingeist im Wasserbade ab, schüttelt den Rückstand mit Aether, so lange dieser noch Eisenchlorid färbende Substanz aufnimmt,

destillirt den Aether ab, schüttelt den braunen krystallischen Rückstand mit kochendem sehr verdünnten Weingeist und etwas kohlensaurem Natron, lässt erkalten und erschöpft die Flüssigkeit von Neuem mit Aether. Die ätherische Lösung lässt beim Verdunsten gefärbte Krystalle, durch nochmaliges Behandeln mit verdünntem Weingeist, Soda und Aether zu entfärben.

Eigenschaften Farblose, strahlig vereinigte Säulen, die bei 134° (corrigirt) schmelzen, bei 124,°3 wieder krystallisch erstarren. Neutral.

	Ueber Vitriolöl.		Hesse.
18 C	108	59,34	58,6
10 H	10	5,49	5,5
8 O	64	35,17	35,9
$C^{14}H^4O^6,C^4H^6O^2$	182	100,00	100,0

So nach Strecker; Hesse sieht, da er die Säure als einbasisch betrachtet, in der Verbindung den neutralen Aether.

Schmilzt in kochendem *Wasser* vor der Lösung. — Die wässrige Lösung fällt aus *Bleizucker* weissen amorphen, in Essigsäure löslichen Niederschlag, sie färbt *salzsaures Eisenoxyd* violett, bei mehr Eisensalz purpurviolett, endlich chromgrün. Sie reducirt *Einfach-Chlorquecksilber*, *Silberlösung* und *tartersaures Kupferoxyd-Kali*.

Löst sich leicht in *Weingeist* und besonders in *Aether*.

Bisulfohydrochinonsäure.

$$C^{12}H^6S^4O^{16} = C^{12}H^6O^4,4SO^3.$$

Hesse. *Ann. Pharm.* 110, 195.

Bildung. Vergl. VII, 1154.

Darstellung des Barytsalzes. Man lässt zu geschmolzener, oder fein zerriebener krystallisirter Chinasäure so lange rauchendes Vitriolöl fliessen, als neuer Zusatz von Vitriolöl noch erhebliche Gasentwicklung bewirkt, erwärmt gegen Ende der Operation gelinde, verdünnt nach dem Erkalten mit viel Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Baryt und verdunstet die Lösung zum Krystallisiren. Hierbei nehmen die zuerst anschiessenden Krystalle viel Farbstoff auf, so dass die Mutterlauge weniger gefärbtes Salz liefert.

Die freie (wässrige?) Bisulfohydrochinonsäure, durch Zerlegen des Barytsalzes mit der richtigen Menge Schwefelsäure oder des Bleisalzes mit Hydrothion gewonnen, bildet sauren Syrup.

Die Säure ist *zweibasisch*, doch werden nur halbsaure Salze erhalten. Die Salze und die wässrige Säure erzeugen mit salzsaurem Eisenoxyd schön blaue Färbung, die beim Erwärmen verschwindet, beim Wiedererkalten schmutzig wird. Auch Zutritt von Luft, Salpetersäure und Essigsäure machen die blaue Färbung langsam, Salzsäure, Schwefelsäure und Tartersäure machen sie schnell verschwinden, ebenso wirken Salmiak, salzsaurer Baryt und Kalk, Bittersalz, phosphorsaures Natron, Bleizucker und salzsaures Eisenoxyd. — Die Salze scheiden aus salpetersaurem Silberoxyd Metall.

Ammoniaksalz. — Wird durch Zerlegen des Barytsalzes mit kohlensaurem Ammoniak, aus der conc. Lösung in grossen Krystallen erhalten.

Kalisalz. — Aus der wässrigen Säure und kohlensaurem Kali. Auch aus Lösungen, die 2 At. Säure auf 1 At. Kali halten, schiesst halbsaures Salz an. — Farblose Säulen von salzigem Geschmack, die neben Vitriolöl 6,9 Proc. Wasser zurückhalten, dieses bei 150° verlieren und sich beim Schmelzen zersetzen. — Löst sich leicht in Wasser, wenig in Weingeist.

			Hesse.
$C^{12}H^4S^4O^{16}$	268	71,79	
2 K	78,4	20,99	21,0
3 HO	27	7,22	6,9
$C^{12}H^4K^2S^4O^{16},3HO$	373,4	100,00	

Barytsalz. — Darstellung VII, 1167. Schöne, 2- und 1-gliedrige Säulen mit Winkeln von 113° 4′. Liefert beim Erhitzen stechende Dämpfe, Hydrochinon, Chinhydron und Wasser und lässt Kohle. — Das lufttrockene oder neben Vitriolöl getrocknete Salz verliert unter 90° 10,8 bis 11,5 Proc. Wasser (6 At. = 11,31 Proc. HO) dann zwischen 120 und 160° noch 3,8 Proc. (2 At. = 3,77 Proc. HO), im Ganzen 8 At. entsprechend. — Löst sich leicht in kochendem Wasser, schwierig in kaltem Wasser, kaltem und kochendem Weingeist und nicht in Aether.

	Lufttrocken.		Hesse.		Bei 160°.		Hesse.
12 C	72	15,08	15,50	12 C	72	17,76	18,4
12 H	12	2,52	2,90	4 H	4	0,98	1,5
2 Ba	137,2	28,75	28,45	2 Ba	137,2	33,86	
4 S	64	13,41	13,80	4 S	64	15,80	
24 O	192	40,24	39,35	16 O	128	31,60	
$C^{12}H^4Ba^2S^4O^{16}$,8Aq.	477,2	100,00	100,00	$C^{12}H^4Ba^2S^4O^{16}$	405,2	100,00	

Hält bei 100° 32,45 Proc. Ba (Rechn. für $C^{12}H^4Ba^2S^4O^{16}$,2Aq. = 32,41 Proc.) Hesse.

Kalksalz. — Gleicht dem Barytsalz.

	Krystalle.		Hesse.
$C^{12}H^4S^4O^{16}$	268	74,03	
2 Ca	40	11,05	11,0
6 HO	54	14,92	15,0
$C^{12}H^4Ca^2S^4O^{16}$,6Aq.	362	100,00	

Bleisalz. — Wird aus der conc. Lösung des Barytsalzes durch Bleizucker als voluminöser Niederschlag gefällt, der sich bald in seidenglänzende, gelbliche, mikroskopische Krystalle verwandelt. Wird beim Erhitzen citronengelb und verkohlt. — Löst sich kaum in Wasser und Essigsäure, leicht in Salpetersäure, durch Ammoniak fällbar.

	Ueber Vitriolöl.		Hesse.
12 C	72	10,04	10,5
6 H	6	0,84	1,1
4 Pb	415,2	57,87	58,1
4 S	64	8,93	
20 O	160	22,32	
$C^{12}H^4Pb^2S^4O^{16}$,2(PbO,HO)	717,2	100,00	

Aus wässrigem *Chlorquecksilber* krystallisirt das Barytsalz frei von Quecksilber.

Bisulfohydrochinonsäure löst sich leicht in *Weingeist*, nicht in *Aether*.

Anhang zu den Verbindungen mit 28 At. Kohle.

Thujigenin.

$C^{28}H^{12}O^{14}$.

Rochleder u. Kawalier. *Wien. Acad. Ber.* 29, 10.

Vorkommen und Bildung. Findet sich in sehr kleiner Menge in den *Frondes Thujae*, den grünen Theilen von *Thuja occidentalis* und entsteht neben Zucker beim Erwärmen von Thujin mit Salzsäure. Vergl. VII, 1171.

Darstellung. Man kocht zerkleinerte *Frondes Thujae* mit Weingeist aus, colirt das Decoct, lässt es erkalten, trennt das ausgeschiedene Wachs, destillirt aus dem Filtrat den Weingeist ab und vermischt den Rückstand mit Wasser, dann, um das Filtriren zu erleichtern, mit einigen Tropfen Bleizuckerlösung. Das Filtrat

wird völlig mit Bleizuckerlösung gefällt und der gelbe Niederschlag a, der Thujin und Thujetin enthält, zur Darstellung dieser verwandt. Die abfiltrirte Flüssigkeit, mit Bleiessig versetzt, gibt einen zweiten Niederschlag b, der Thujigenin enthält.

a. Darstellung des Thujins. Man wäscht den Niederschlag a mit Wasser, löst ihn in verdünnter Essigsäure, filtrirt vom Ungelösten ab, fällt das Filtrat mit Bleiessig, zerlegt den ausgewaschenen Niederschlag unter Wasser durch Hydrothion, erhitzt die Flüssigkeit mit dem Schwefelblei, filtrirt heiss, wäscht mit etwas heissem Wasser nach und verdunstet das Filtrat (nachdem es im Kohlensäurestrom zur Verflüchtigung des Hydrothions erhitzt ist) im Vacuum über Vitriolöl. Nach mehrtägigem Stehen scheiden sich gelbe Krystalle von Thujin aus, die man sammelt, unter Weingeistzusatz in kochendem Wasser löst, wieder anschiessen lässt und so oft umkrystallisirt, als die Lösung in schwachem Weingeist sich auf Ammoniakzusatz noch grün färbt. — Das Schwefelblei hält noch etwas Thujin zurück, durch Auskochen mit Weingeist zu gewinnen.

b. Darstellung des Thujigenins. Man vertheilt den durch Bleiessig erhaltenen Niederschlag b nach dem Waschen unter Wasser, zerlegt ihn mit Hydrothion, erhitzt die Flüssigkeit mit dem Schwefelblei und filtrirt heiss mit Hülfe eines erwärmten Trichters. Das wie oben angegeben im Kohlensäurestrom erhitzte und im Vacuum verdunstete Filtrat scheidet Flocken von Thujigenin aus.

c. Soll hauptsächlich Thujigenin erhalten werden, so verdunstet man die Flüssigkeiten, welche durch Zerlegung der beiden (durch neutrales und durch basisch-essigsaures Bleioxyd hervorgerufenen) Niederschläge a und b mit Hydrothion erhalten sind, im Vacuum über Vitriolöl, bis sich Thujin und Thujetin ausscheiden, entfernt diese, versetzt das Filtrat mit Salzsäure, erwärmt es im Wasserbade, bis Trübung entsteht und erkältet sodann rasch. Es scheidet sich beim Abkühlen Thujigenin aus, das man sammelt, in Weingeist löst und durch Wasser fällt. — Durch weiteres Erwärmen der Flüssigkeit, aus welcher das Thujigenin geschieden, und Abkühlen erhält man Thujetin mit einer rothen Substanz verunreinigt, von der es durch öfteres Auflösen in Weingeist und Fällen mit Wasser gereinigt wird. — Hier nimmt Rochleder eine Entstehung des Thujigenins aus Thujin an.

Eigenschaften. Mikroskopische Nadeln.

Bei 100° im Vacuum.			Kawalier. Mittel.
28 C	168	57,53	57,73
12 H	12	4,11	3,88
14 O	112	38,36	38,39
$C^{28}H^{12}O^{14}$	292	100,00	100,00

Ueber verwandte Stoffe vergl. auch beim Quercetin.

Zersetzungen. Scheint bei *höherer Temperatur* in Thujetinsäure überzugehen. So vermuthet Rochleder, weil etwas zu viel Kohle im getrockneten Thujigenin gefunden wurde. Färbt sich in Berührung mit *Chlor*-

acetyl orangeroth und wird beim Erhitzen in Acetothujigenin verwandelt. $C^{28}H^{12}O^{14} + C^{4}ClH^{3}O^{2} = C^{32}H^{14}O^{16} + HCl$.

Löst sich sehr schwer in *Wasser*. — Färbt sich in weingeistiger Lösung mit *Ammoniak* prächtig blaugrün.

Löst sich in *Weingeist* und wird durch Wasser fast vollständig gefällt.

Thujetin.

$C^{28}H^{14}O^{16}$.

ROCHLEDER u. KAWALIER. *Wien. Acad. Ber.* 29, 12.

Bildung. Vergl. VII, 1171.

Darstellung. 1. Wird bei Darstellung des Thujin's und Thujigenins nach VII, 1169 erhalten. — 2. Man versetzt erwärmte weingeistige Thujinlösung mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, erwärmt bis die anfangs grün, dann gelb gewordene Lösung sich wieder entfärbt und nach Verflüchtigung des Weingeists gelbes Thujetin ausgeschieden hat.

Im Vacuum bei 100°.			KAWALIER. Mittel.
28 C	168	54,19	54,20
14 H	14	4,52	4,33
16 O	128	41,29	41,47
$C^{28}H^{14}O^{16}$	310	100,00	100,00

HLASIWETZ' Ansichten über die Beziehungen von Thujetin zu Quercetin vergl. bei diesem.

Geht beim Kochen mit *Barytwasser* in Thujetinsäure über. $C^{28}H^{14}O^{16} = C^{28}H^{11}O^{13} + 3HO$.

Löst sich kaum in *Wasser*. Wird durch verdünnte *Salzsäure* oder *Schwefelsäure* nicht verändert. — Färbt sich in weingeistiger Lösung mit *Ammoniak* prächtig blaugrün, mit *Kali* grün, beim Stehen gelb, endlich rothbraun, dann durch Säuren in rothen Flocken fällbar. — Fällt *Bleizucker* und *Bleiessig* roth, färbt *salzsaures Eisenoxyd* tintenartig und scheidet nach einiger Zeit dunklen Niederschlag ab. Färbt *salzsaures Zinnoxyd* dunkelgelb, *salpetersaures Silberoxyd* schwarzgrau, *Zweifach-Chlorplatin* allmählich gelbbraun.

Löst sich in *Weingeist* und *Aether*.

Thujetinsäure.

$C^{28}H^{11}O^{13}$.

ROCHLEDER u. KAWALIER. *Wien. Acad. Ber.* 29, 14.

Bildung u. Darstellung. 1. Man kocht Thujetin mit Barytwasser, fügt nach einiger Zeit verdünnte Schwefelsäure, dann Weingeist zu und filtrirt heiss. Das Filtrat scheidet beim Erkalten Flocken aus, die man mit Wasser wäscht, in Weingeist löst und wieder mit Wasser fällt. — 2. Man kocht Thujin 2 Stunden im mit

Wasserstoffgas erfüllten Raume mit Barytwasser, leitet Kohlensäure ein, bis zweifach-kohlensaurer Baryt entstanden ist, lässt erkalten, sammelt den entstandenen Niederschlag, wäscht ihn mit Wasser und behandelt mit Essigsäure, die den kohlensauren Baryt löst und Thujetinsäure zurück lässt. Diese wird mit Wasser gewaschen und nach 1 gereinigt.

Eigenschaften. Citronengelbe, mikroskopische Nadeln.

Bei 100° im Vacuum.			KAWALIER. Mittel.
28 C	168	59,36	59,37
11 H	11	3,88	4,08
13 O	104	36,76	36,55
$C^{28}H^{11}O^{13}$	283	100,00	100,00

Vielleicht isomer mit Quercetin. LIMPRICHT (*Lehrbuch*, Braunschweig 1862, Pag. 611). — Hält wohl noch 1 At. Wasser. WURTZ (*Chim. pure* 1, 363).

Löst sich in *Weingeist*, durch Wasser fällbar.

Thujin.

$C^{40}H^{22}O^{24}$.

ROCHLEDER u. KAWALIER. *Wien. Acad. Ber.* 29, 10; *J. pr. Chem.* 74, 8; *Chem. Centr.* 1858, 449; *Chem. Gaz.* 1859, 61 und 88.

Vorkommen. In den grünen Theilen der *Thuja occidentalis.*

Darstellung. Vergl. VII, 1169. 240 Pfd. *Frondes Thujae* liefern einige Gramm Thujin.

Eigenschaften. Glänzende, citronengelbe Krystalle, bei 380-facher Linearvergrösserung als vierseitige Tafeln erscheinend. Schmeckt zusammenziehend.

Im Vacuum bei 100°.			KAWALIER. Mittel.
40 C	240	52,86	52,79
22 H	22	4,84	5,04
24 O	192	42,30	42,17
$C^{40}H^{22}O^{24}$	454	100,00	100,00

Ueber die Beziehungen des Thujin's zum Quercitrin vergl. bei diesem.

Zersetzungen. 1. *Verbrennt* beim Erhitzen auf Platinblech und lässt Kohle, die langsam völlig verbrennt. — 2. Färbt sich beim Erhitzen seiner weingeistigen Lösung mit verdünnter *Salzsäure* oder *Schwefelsäure* grün, dann gelb und zerfällt in sich ausscheidendes Thujetin und in Zucker. 100 Th. Thujin liefern unter Aufnahme von 7,3 Th. Wasser 40,48 Th. Zucker und 66,78 Th. Thujetin. $C^{40}H^{22}O^{24}+4HO=C^{12}H^{12}O^{12}+C^{28}H^{14}O^{16}$. Rechnung für 100 Th. Thujin 7,9 Th. Wasser, 39,64 Th. Zucker und 68,28 Th. Thujetin. — Bei kürzerem Erwärmen von Thujin mit Salzsäure scheint auch Thujigenin zu entstehen. Vergl. VII, 1169. — 3. Löst sich in *Barytwasser* mit gelber Farbe, beim Erhitzen scheidet sich orangegelber, bei fortgesetztem Kochen dunkelrothgelber Niederschlag von Thujetinsäure aus, während Zucker in Lösung bleibt. $C^{40}H^{22}O^{24}+HO = C^{28}H^{11}O^{13}+C^{12}H^{12}O^{12}$. — Ueber den Thujinzucker vergl. VII, 778.

Weingeistiges Thujin wird durch *Ammoniak* oder *Kali* gelb, bei Luftzutritt rothbraun gefärbt, durch *Bleizucker* und *Bleiessig* schön gelb gefällt. Es färbt sich mit *salzsaurem Eisenoxyd* dunkelgrün, fällt *schwefelsaures Kupferoxyd*, *2-fach-Chlorplatin* und *salpetersaures Silberoxyd* nicht, aber letzteres auf Ammoniakzusatz schwarzgrau.

Löst sich in *Weingeist.*

Acetothujigenin.

$$C^{32}H^{14}O^{16} = C^{28}H^{11}O^{13},C^{4}H^{3}O^{3}.$$

ROCHLEDER u. KAWALIER. *Wien. Acad. Ber.* 29, 18.

Thujigenin wird im Kölbchen mit Chloracetyl übergossen und ¼ Stunde unter Zurückfliessen des Chloracetyls erhitzt, dann von diesem durch Abdestilliren befreit. Der Rückstand, in Weingeist gelöst, lässt auf Wasserzusatz ein zusammenballendes Harz fallen, das man bei 100° im Vacuum trocknet.

			KAWALIER.
32 C	192	57,48	57,15
14 H	14	4,19	4,01
16 O	128	38,33	38,84
$C^{32}H^{14}O^{16}$	334	100,00	100,00

Färbt sich in weingeistiger Lösung der *Luft* ausgesetzt roth und lässt, wenn es im Wasserbade unter Wasserzusatz verdunstet wird, einen rothgelben Rückstand.

Thujaöl.

BONASTRE. *J. Pharm.* 11, 156.
SCHWEIZER. *J. pr. Chem.* 30, 376; *Ann. Pharm.* 52, 398; *Repert.* 90, 227; *N. J. Pharm.* 5, 268; *Chem. Gaz.* 2, 96.

Das beim Destilliren der Zweigspitzen und Blätter von *Thuja occidentalis* (VIII, 79) mit Wasser [zu 1 Proc., HÜBSCHMANN (*N. Br. Arch.* 96, 250)] übergehende Oel ist farblos, SCHWEIZER, grünlichgelb, BONASTRE, von 0,925 spec. Gew., HÜBSCHMANN, und scharfem, SCHWEIZER, etwas campherartigem Geschmack. BONASTRE. Es hält nach dem Entwässern 77,62 Proc. C, 10,92 H und 11,46 O. Beim Destilliren beginnt das Sieden bei 190°, zwischen 193 und 197° geht das Meiste über; zwischen 197 und 206° wird bei rasch steigendem Siedpuncte der Rest gelbgefärbt erhalten, während wenig rother Rückstand bleibt. Das unter 197° übergegangene Oel hält im Mittel 70,77 Proc. C, 10,68 H und 18,55 O, das zwischen 197 und 206° übergegangene hält 76,13 Proc. C, 10,67 H und 13,20 O; also ist das rohe Oel ein Gemenge von wenigstens 2 sauerstoffhaltigen Oelen. SCHWEIZER.

Rohes Thujaöl färbt sich an der *Luft* gelb. — Es löst reichliche Mengen *Jod*, beim Erhitzen der Lösung findet heftige Einwirkung statt, bei der Hydriod und ein *leicht flüchtiges Oel* übergehen. Der Rückstand lässt bei weiterem Erhitzen *dickflüssiges* dunkles Oel, dann Joddampf entweichen, während Kohle bleibt. SCHWEIZER.

Wird das leichtflüchtige Oel wiederholt über Jod, dann nacheinander über Aetzkalk und Kalium destillirt, so wird es farblos, sauerstofffrei, dem Terpenthinöl im Geruch und Geschmack ähnlich, leichter als Wasser und siedet bei 165 bis 175°. So gereinigt bildet es SCHWEIZER's *Thujon*. — Das dickflüssige

Oel gibt beim Schütteln mit *Kalilauge* an diese durch Schwefelsäure abscheidbares Carvacrol (VII, 372) ab, der in Kalilauge unlösliche Theil scheint Colophen (VII, 264) zu sein. SCHWEIZER.

Thujaöl wird durch Destilliren mit *Phosphorsäure* nicht merklich verändert. Es wird durch *Vitriolöl* sogleich verharzt, SCHWEIZER, gebräunt und verkohlt. BONASTRE. Mit käuflicher *Salpetersäure* färbt es sich ohne Entzündung dunkelgelb, BONASTRE, mit *Kalium* verharzt es ohne Wasserstoff zu entwickeln. SCHWEIZER. — *Kalihydrat* schwärzt Thujaöl sogleich und verharzt beim Erhitzen einen Theil, während ein anderer Theil unverändert übergeht. Wiederholtes Destilliren des Uebergegangenen mit Kalihydrat vermindert seine Menge, aber nicht merklich seine äusseren Eigenschaften; nach 5-maligem Destilliren hält das Destillat 78,87 Proc. C, 10,98 H und 10,15 O. Aus dem schwarzen Rückstande scheidet Wasser eine in reinem Wasser lösliche Harzseife, während in der alkalischen Lösung Carvacrol bleibt. SCHWEIZER.

Thujaöl löst sich wenig in *Wasser*, in 10 Th. *Essigsäure* und leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Verbindungen, 30 At. Kohlenstoff haltend.

Stammkern $C^{30}H^{10}$.

Succisteren.

$C^{30}H^{10}$.

PELLETIER u. WALTER. *Compt. rend.* 6, 915; *J. pr. Chem.* 14, 380. Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 9, 96; *J. pr. Chem.* 31, 114.

Findet sich unter den Producten der trocknen Destillation des Bernsteins und wird nach VII, 473 (unten) vom Chrysen getrennt.

Weisse, feine, platte Nadeln ohne Geschmack und Geruch. Schmilzt bei 160°, verflüchtigt sich erst über 300°, geht wie Wachs über und zersetzt sich dabei zum kleinen Theil, etwas Kohle lassend.

			PELLETIER u. WALTER. Mittel.
30 C	180	94,73	94,28
10 H	10	5,27	5,89
$C^{30}H^{10}$	190	100,00	99,97

Wird durch kalte *Mineralsäuren* nicht verändert, durch heisse *Salpetersäure* in gelbes Harz verwandelt. — Löst sich in heissem *Vitriolöl* mit dunkelblauer Farbe ohne Beimengung von Grün und verkohlt dann bald. Die blaue Lösung wird durch Wasser entfärbt, aber beim Einengen wieder blau.

Löst sich nicht in *Alkalien*, kaum in kaltem, leichter in heissem *Weingeist*, sehr wenig in *Aether*.

Löst sich in *flüchtigen* und *fetten Oelen*.

Stammkern $C^{30}H^{12}$.

Pyren.

$C^{30}H^{12}$.

LAURENT. *Ann. Chim. Phys.* 66, 146.

Darstellung. Vergl. bei Chrysen (VII, 473). Man mischt das dicke Oel, aus welchem beim Erkalten Chrysen krystallisirte, mit dem zum Waschen des Chrysens benutzten Aether, erkältet durch Eis, decanthirt von den gebildeten Blättchen und lässt die Mutterlauge freiwillig verdunsten, wo noch einige Krystalle erhalten werden. Die Krystalle werden durch Ausbreiten auf Fliesspapier, Auspressen, Destilliren, bis $^{9}/_{10}$ übergegangen sind, und Waschen mit wenig Aether von anhängendem Oel befreit und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist farblos und frei von Chrysen erhalten.

Mikroskopische, rhombische Blätter, nach dem Trocknen gepulvertem Talk gleichend und dem Anthracen (VII, 1096) sehr ähnlich. Geruchlos. Schmilzt zwischen 170 und 180°, gesteht beim Erkalten zur krystallisch blättrigen Masse, destillirt bei höherer Temperatur ohne Zersetzung. Ein Theil der Dämpfe sublimirt sich als Pulver.

			LAURENT.
30 C	180	93,75	91,91
12 H	12	6,25	6,11
$C^{30}H^{12}$	192	100,00	98,02

Polymer mit Naphtalin (VII, 1).

Verbreitet auf glühenden Kohlen geruchlose Dämpfe. — Löst sich in *Vitriolöl* in der Wärme und schwärzt sich dann. Bei Gegenwart von Chrysen entsteht grüne Färbung. — Wird durch warme *Salpetersäure* leicht in Binitropyren verwandelt.

Löst sich nicht in *Wasser*, wenig in *Weingeist* und *Aether*, aber leicht in kochendem *Terpenthinöl*.

Nitrokern $C^{30}X^2H^{10}$.

Binitropyren.

$C^{30}N^2H^{10}O^8 = C^{30}X^2H^{10}$.

LAURENT. *Ann. Chim. Phys.* 66, 148.

Warme Salpetersäure zersetzt Pyren leicht und verwandelt es in ein dickes rothbraunes Oel, das man nach Entfernung der Säure mit Wasser, dann mit Weingeist auskocht und trocknet.

Sehr sprödes Harz von der Farbe des Gummigutts, doch röther. Schmilzt schon in kochendem Weingeist.

			LAURENT.
30 C	180	63,83	64,36
2 N	28	9,93	9,34
10 H	10	3,54	3,66
8 O	64	22,70	22,84
$C^{30}X^2H^{10}$	282	100,00	100,00

Verpufft auf glühenden Kohlen oder beim *Erhitzen* im Glasrohr unter Feuererscheinung. — Löst sich in *Vitriolöl* mit braunrother Farbe. — Löst sich beim Behandeln mit heisser *Salpetersäure* ohne beim Erkalten [wie Anthracen (VII, 1096)] Nadeln zu liefern. Beim Verdunsten und weiteren Erhitzen sublimirt 1/100 des Binitropyrens in gekrümmten Fäden, während beim Anthracen alles als Oxanthracen (VII, 1101) sublimirt.

Löst sich nicht in *Wasser* und sehr wenig in *Weingeist* und *Aether*.

Stammkern $C^{30}H^{20}$; *Sauerstoffkern* $C^{30}H^{18}O^2$.

Santonin.

$$C^{30}H^{18}O^6 = C^{30}H^{18}O^2,O^4.$$

Kahler. *Br. Arch.* 34, 318; 35, 216.
Alms. *Br. Arch.* 34, 319; 39, 190.
Oberdörffer. *Br. Arch.* 35, 219.
H. Trommsdorff. *Ann. Pharm.* 11, 190.
Guillemette. *J. Pharm.* 26, 152; *J. Chim. méd.* 16, 168; *Ann. Pharm.* 36, 333.
Rodes. *Jahrb. pr. Pharm.* 6, 45.
Mialhe u. Calloud. *N. J. Pharm.* 4, 387.
Cerutti. *N. Br. Arch.* 52, 148.
Heldt. *Ann. Pharm.* 63, 10; Ausz. *Pharm. Centr.* 1847, 855; *J. pr. Chem.* 43, 186; *Chem. Gaz.* 1848, 53; *N. J. Pharm.* 13, 65.
Calloud. *N. J. Pharm.* 15, 106; Ausz. *Ann. Pharm.* 72, 326; *Pharm. Centr.* 1849, 418.

Santoninsäure oder *Santonsäure.* 1830 von Kahler und fast gleichzeitig von Alms entdeckt, besonders von H. Trommsdorff und Heldt untersucht.

Vorkommen. Im *Semen Cynae*, dem levantinischen Wurmsamen (VIII, 67).

Darstellung. 1. Man erhitzt Wurmsamen mit Wasser zum Kochen, setzt Kalkmilch zu, bis die zuerst auftretende rothe Farbe verschwunden ist, seiht ab, presst aus und behandelt den Rückstand nochmals in gleicher Weise. Man verdunstet die durch Absitzen geklärten Flüssigkeiten unter öfterem Abschäumen zum dünnen Extract, seiht durch und versetzt sie noch warm mit Salzsäure in kleinem Ueberschuss, wo sich nach einiger Ruhe sämmtliches Harz mit sehr wenig Santonin absetzt. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wird nach Zusatz von etwas Wasser gekocht, bis die Abscheidung von Santoninkrystallen auf der Oberfläche beginnt, sodann bis zur Beendigung der Krystallisation sich selbst überlassen. Man reinigt die erhaltenen Krystalle durch Waschen mit wässrigem Ammoniak und wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist mit Hülfe von Thierkohle. Calloud. Cerutti. Lecocq (*J. Chim. méd.* (3) 8, 600; *N. Repert.* 1, 529) kocht die rohen Krystalle nochmals mit nicht überschüssiger Kalkmilch, entfärbt die Lösung mit Thierkohle und fällt mit Salzsäure. — Uebersättigt man die kochende Lösung von Santonin-Kalk mit Salzsäure und kocht noch 5 Minuten, so scheidet sich alles Santonin binnen 24 Stunden aus, während das Harz vertheilt bleibt und mit der Flüssigkeit abgegossen werden kann. Bertram (*N. Repert.* 2, 405; 4, 32).

2. Man zieht ein Gemenge von 4 Th. Wurmsamen mit 1½ Th. trocknem Kalkhydrat 3 Mal, zur Zeit mit 16 bis 20 Th. warmen Weingeist von 0,94 spec. Gew. aus, destillirt von den Tincturen den Weingeist ab, bis noch 12 bis 16 Th. zurück sind, filtrirt, engt auf die Hälfte ein und kocht einige Minuten mit überschüssiger Essigsäure. Beim Erkalten scheidet sich das meiste Santonin in grossen, federartigen Krystallen aus, der Rest wird durch Abdampfen zum Syrup und Verdünnen mit Wasser gewonnen. Reinigung durch Waschen mit kaltem Weingeist und Umkrystallisiren aus kochendem mit Hülfe von Thierkohle. Ausbeute 1,8 bis 1,9 Proc. vom Samen. H. TROMMSDORFF. — 3. Man rührt Wurmsamenpulver mit Wasser zum Teig an, presst nach 18 Stunden aus, wiederholt dieses noch ein Mal, trocknet den Rückstand und erschöpft ihn mit Weingeist von 89 Proc. Man concentrirt die Tincturen durch Abdestilliren und Abdampfen, lässt das Santonin anschiessen und reinigt durch Auspressen, Waschen mit kaltem Weingeist oder Aether und Umkrystallisiren. GUILLEMETTE. RODER. So werden 1,6 Proc. vom Samen an Santonin erhalten.

Ueber Santoninbestimmung vergl. SCHLIMPERT (*N. Br. Arch.* 100, 149).

Eigenschaften. Rechtwinklich-vierseitige Tafeln des 2-gliedrigen Systems mit zugeschärften Rändern. RAMMELSBERG. Farblos und perlglänzend. Leicht zerreiblich. ALMS. Schmilzt bei 169 bis 170° zur farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallisch erstarrt. TROMMSDORFF. Das geschmolzene Santonin, besonders leicht dasjenige, welches aus Essigsäure krystallisirt war, erstarrt bei raschem Erkalten zum amorphen Gummi, das auch beim Berühren oder Zertheilen mit harten Körpern nicht krystallisirt. Es wird durch Weingeist- oder Aetherdampf, oder durch Benetzen mit diesen Flüssigkeiten, mit Essigsäure, Salzsäure oder Salpetersäure, sowie durch längeres Erwärmen auf 40 bis 50° wieder krystallisch. Benetzen mit Wasser, wässrigem Ammoniak oder Kalilauge leitet die Krystallisation nicht ein. HELDT. Verdampft wenige Grade über seinem Schmelzpunct unzersetzt in schweren, weissen, reizenden Dämpfen, die sich zu weissen Nadeln verdichten. TROMMSDORFF. Spec. Gew. 1,257, ALMS, 1,247 bei 21°2. TROMMSDORFF. Geruchlos und fast geschmacklos, schmeckt erst bei längerem Verweilen im Munde schwach bitter, in Weingeist gelöst stark bitter. — Wirkt wurmwidrig, in rasch wiederholten Gaben von 1 bis 2 Gran oder grösseren bei Kindern zuweilen tödtlich. LAVATER (*Pharm. Viertelj.* 2, 110). Grössere Gaben Santonin bewirken bei Erwachsenen einige Stunden andauernde Farbenblindheit. WELLS. (*N. J. Pharm.* 15, 111) MARTINI. (*Compt. rend.* 47, 259; 50, 545). Vergl. C. ROSE (VIRCHOW's *Arch. f. pathol. Anat.* 18, 15; 19, 522).

Färbt sich im zerstreuten Lichte langsam gelb, rascher im directen Sonnenlichte. Dabei zerspringen die Krystalle in kleine unregelmässige Stücke (nach HELDT zuerst nach Schnitten, die normal auf die Längsachse zugehen), die oft weit umhergeschleudert werden. So wirken auch der blaue und violette Strahl, nicht der gelbe, grüne und rothe, auch erfolgt die Veränderung im Vacuum des Barometers, unter

Wasser, Weingeist, Aether und Oelen. TROMMSDORFF. — Rotationsvermögen links, [α] j = — 230° bei 20° Temperatur in weingeistiger Lösung; schwächer nach Zusatz von Alkalien, nicht nach Zusatz von Säuren. BUIGNET (N. J. Pharm. 40, 252). — Neutral, KAHLER, TROMMSDORFF, HELDT, reagirt nach ETTLING sauer.

			LIEBIG.	ETTLING.	HELDT.
30 C	180	73,17	72,50	72,40	72,66
18 H	18	7,32	7,47	7,67	7,59
6 O	48	19,51	20,03	19,93	19,85
$C^{30}H^{18}O^{6}$	246	100,00	100,00	100,00	100,00

HELDT untersuchte a. aus Weingeist krystallisirtes und über Vitriolöl getrocknetes, b. geschmolzenes, c. aus Aether krystallisirtes und bei 100° getrocknetes, d. aus kochendem Wasser krystallisirtes und zwischen Papier getrocknetes, endlich e. aus Essigsäure krystallisirtes und über Vitriolöl getrocknetes Santonin mit gleichen Resultaten.

Zersetzungen. 1. Geschmolzenes Santonin bräunt sich bei wenig stärkerem *Erhitzen*, lässt gelbliche (saure und reizende, WITTSTEIN), Dämpfe entweichen, die zurückfliessen, sich zum gelben, durchsichtigen Harz verdichten, und verkohlt dann. TROMMSDORFF. Das gelbe Harz löst sich nicht in Wasser, aber in Weingeist, Aether und Alkalien und färbt sich mit letzteren carminroth, empfindlich. Es wird auch durch Erhitzen von Santonin mit Alkalien, alkalischen Erden und Metalloxyden erhalten. Bei längerem Aufbewahren, besonders in Lösung, verliert es die Eigenschaft Alkalien zu röthen. TROMMSDORFF. — 2. Santonin *verbrennt* beim Erhitzen an der Luft mit gelber (weisser, an den Rändern violetter, ALMS), stark russender Flamme. TROMMSDORFF. — 3. *Phosphor* entzündet sich auf schmelzendem Santonin, bräunt und verharzt es zum Theil. — Mit *Schwefel* lässt sich Santonin nicht zusammenschmelzen. TROMMSDORFF. Es wird bei höherer Temperatur unter Entweichen von Hydrothion zersetzt. HELDT. — 4. Lässt beim Zusammenschmelzen mit *Jod* Hydriod- und Joddampf entweichen und wird zur dunklen Masse, die sich in Weingeist mit kirschrother Farbe löst. Die weingeistige Lösung wird durch Alkalien hellgrün gefärbt, die alkalische Lösung durch Salpetersäure in rosenrothen Flocken gefällt, denen Ammoniak beigemengtes Jod entzieht. Auf weingeistiges Santonin wirkt Jod nicht ein. HELDT. — 5. Verkohlt beim Uebergiessen mit *Brom* unter Freiwerden von Hydrobrom. Unter Wasser befindliches oder heisses weingeistiges Santonin wird durch Brom zum orangerothen Harz; beim Eintropfen von Brom in kaltes und verdünntes, weingeistiges Santonin wird Bromsantonin erzeugt. HELDT. — 6. Beim Ueberleiten von *Chlorgas* wird trocknes Santonin nicht verändert, schmelzendes Santonin unter Freiwerden von Salzsäure in ein braunes Harz verwandelt. In Wasser vertheiltes Santonin bedeckt sich beim Einleiten von Chlor mit einer undurchsichtigen weissen Rinde, aus heissem weingeistigen Santonin scheidet Chlor ein gelbrothes Oel, das beim Erkalten zum Harz erstarrt. TROMMSDORFF. HELDT. Durch Erwärmen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali wird Chlorsantonin gebildet. HELDT. Santonin löst sich in viel Chlorwasser ohne Farbe, die Lösung scheidet nach kurzem Stehen lockere Krystallflocken ab. WITTSTEIN.

7. Beim Schmelzen von Santonin mit *Phosphorsäureglas* wird eine gelbe Flüssigkeit gebildet, die zum gelbbraunen, in Weingeist löslichen Harz erstarrt. HELDT. Santonin löst sich bei anhaltendem Kochen mit wässriger Phosphorsäure von 1,25 spec. Gew. und wird durch Wasser zum Theil unverändert gefällt. Die gelbe bittere Lösung bräunt sich bei längerem Kochen und scheidet braunes Harz aus. TROMMSDORFF. Phosphorsäure verharzt weingeistiges Santonin. HELDT. — 8. Löst sich in *Vitriolöl* rasch und ohne Färbung und wird durch Wasser unverändert gefällt. Die Lösung färbt sich beim Stehen gelb, dann von der Oberfläche aus gelblichroth (roth, HELDT) und scheidet, wenn die Säure Wasser anziehen kann, kirschrothe oder braunrothe Harzflocken und unverändertes Santonin aus. Im verschlossenen Gefässe färbt sich die Lösung dunkelbraun und wird durch Wasser in rothen oder braunen Flocken gefällt. Beim Erhitzen mit Vitriolöl treten dieselben Erscheinungen, dann Verkohlung und Entwicklung von schwefliger Säure ein. TROMMSDORFF. Eine gepaarte Säure wird durch Vitriolöl nicht gebildet. HELDT. Mit gleichviel Wasser verdünntes Vitriolöl verharzt Santonin beim Erhitzen, TROMMSDORFF, verdünnte Schwefelsäure erzeugt bei längerem Digeriren ein gelbes Oel, dem durch Salzsäure gebildeten ähnlich. HELDT. — 9. *Salzsäure* von 1,1 spec. Gew. verharzt Santonin bei anhaltendem Kochen. TROMMSDORFF. Warme, conc. Salzsäure löst es leichter als Wasser und scheidet beim Erkalten unverändertes Santonin, bei längerem Digeriren gelbe Oeltropfen aus, die zum rothbraunen Harz erstarren. Letzteres hält noch unverändertes Santonin beigemengt. Aus der abgegossenen Salzsäure fällt Wasser weisse Flocken, nach deren Abfiltriren kein Zucker gelöst bleibt. HELDT. Durch Einleiten von Salzsäuregas in weingeistiges Santonin wird Harz, aber kein Vinester erzeugt.

Kocht man nach KOSMANN (*N. J. Pharm.* 38, 81) Santonin mit verdünnter Schwefelsäure, die $^1/_5$ ihres Gewichts Vitriolöl hält, 4 Stunden bis 1 Tag, so werden 84 bis 90 Proc. vom Santonin an Harz (KOSMANN's *Santoniretin*) ausgeschieden, während Zucker oder doch ein alkalische Kupferoxydlösung reducirender Körper gelöst bleibt. KOSMANN vermuthet die Gleichung $C^{30}H^{18}O^{6} + 4HO = {}^1/_2C^{12}H^{12}O^{12} + C^{30}H^{18}O^{6}$. Wahrscheinlicher möchte die Harzbildung auf Wasserentziehung beruhen, da das unverändert sublimirbare Santonin kaum ein Glucosid sein kann. KR.

10. Santonin löst sich in kalter rauchender *Salpetersäure*, in verdünnterer beim Erwärmen und wird beim Verdünnen oder Erkalten grösstentheils unverändert gefällt. TROMMSDORFF. HELDT. Bei anhaltendem Digeriren mit conc. Salpetersäure wird es zur amorphen, klebrigen, bitteren Masse, die nach dem Verdunsten zurückbleibt, oder durch Wasser als weisses Gerinnsel gefällt wird. Diese Masse ist stickstofffrei, aus ihrer weingeistigen Lösung durch Bleizucker fällbar, nicht fällbar durch ammoniakalisches Chlorcalcium. Bei längerem Einwirken von Salpetersäure wird eine in Wasser leicht lösliche, bittere, amorphe, durch Bleiessig fällbare Masse, endlich unter Freiwerden von Blausäure Bernsteinsäure gebildet. HELDT. Die durch Kochen von Santonin mit Salpetersäure unter Entwicklung von

Salpetergas gebildete, bittere, gelbe Lösung scheidet mit Wasser weisse Flocken aus und hält Oxalsäure. TROMMSDORFF. Santonin oxydirt sich mit Salpetersäure zu krystallisirbarem *Santonein*, das sich nicht in Wasser, aber in Weingeist löst und mit Alkalien verbindet. PHIPSON (*J. Pharm. d'Anvers* 15, 112 und 213; *Pharm. Viertelj.* 8, 583). — 11. Wird durch wässriges oder mit Schwefelsäure versetztes *übermangansaures Kali* auch beim Kochen nicht verändert, auch nicht in weingeistiger Lösung. HELDT. — 12. Es reducirt aus einem Gemenge von *chromsaurem Kali* und verdünnter Schwefelsäure erst bei längerem Kochen etwas Chromoxyd. In der Lösung von Santonin in Vitriolöl bewirkt 2-fach-chromsaures Kali lebhafte Kohlensäureentwicklung, die bald nachlässt. Beim Erhitzen mit trockner Chromsäure verbrennt Santonin. HELDT. Setzt man zur Lösung von Santonin in Vitriolöl 2-fach-chromsaures Kali, so entstehen gelbbraune Zonen, dann färbt sich die Flüssigkeit gelbgrün, endlich smaragdgrün. WITTSTEIN (*Pharm. Viertelj.* 6, 274). — 13. Verpufft beim Erhitzen mit trocknem *Bleisuperoxyd*, wobei gelber, stechend riechender Dampf entweicht, der sich zu einem Gemenge von Harz und unverändertem Santonin verdichtet. Beim Digeriren mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure wird Santonin nicht verändert. HELDT. — 14. Färbt beim Eintragen in schmelzendes *Kalihydrat* die Masse roth, beim Erhitzen noch dunkler und lässt viel brennbares Gas, wohl Wasserstoff entweichen. Beim Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure scheidet die Masse viel Harz oder unzersetztes Santonin aus und lässt beim Destilliren Ameisensäure, Metacetsäure und vielleicht auch Essigsäure übergehen. BANFI u. CHIOZZA (*Ann. Pharm.* 91, 112; *J. pr. Chem.* 64, 35).

Verbindungen. Santonin löst sich in 4000 bis 5000 Th. kaltem, in 250 Th. kochendem *Wasser*. TROMMSDORFF. Es löst sich in verdünnten *Mineralsäuren* nicht reichlicher als in reinem Wasser. Verhalten zu conc. Säuren vergl. oben.

Santonin verbindet sich mit den *Basen* ohne Ausscheidung von Wasser. Es zerlegt die kohlensauren Alkalien ohne Freiwerden von Kohlensäure unter gleichzeitiger Bildung von 2-fach-kohlensaurem Salz, HELDT, beim Kochen unter Entwicklung von Kohlensäure. HAUTZ (*J. pr. Chem.* 62, 315). — Die heiss gesättigte wässrige Lösung fällt kein Metallsalz. TROMMSDORFF. Die Verbindungen mit den Alkalien und alkalischen Erden lösen sich in Wasser, nicht die mit den übrigen Metalloxyden. Sie werden durch Sonnenlicht und durch die Kohlensäure der Luft nicht verändert, aber zerlegen sich meistens beim Kochen mit Wasser oder Weingeist. TROMMSDORFF. HELDT. Mit Mineralsäuren versetzt, lassen sie bald Santonin herauskrystallisiren, Essigsäure zersetzt die Verbindungen schwieriger, so dass eine verdünnte Lösung von Santoninkali kalt mit Essigsäure versetzt, erst nach mehreren Tagen Santonin ausscheidet. TROMMSDORFF. — Setzt man beim Auflösen von Santonin in wässrigen Alkalien oder alkalischen Erden etwas Weingeist hinzu, so entsteht lebhaft carminrothe Färbung, die in dem Maasse wieder verschwindet, wie die Vereinigung erfolgt. Ohne Weingeistzusatz tritt die Färbung nicht auf. TROMMSDORFF. Auch beim Schmelzen von Santonin mit Metalloxyden färbt sich die Masse roth, aber wird auf Zusatz von Wasser farblos. HELDT. Am Lichte gelb gewordenes Santonin bildet beim Zusammenbringen mit Alkalien und Weingeist rein gelbe und nur, wenn noch farbloses

Santonin beigemengt war, purpurrothe Lösung; auch die gelbe Lösung entfärbt sich beim Stehen langsam. Gelbes Santonin, durch Umkrystallisiren aus Weingeist in farblosen Krystallen erhalten, färbt sich mit Alkalien ebenfalls nur gelb, aber die aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure ausgeschiedenen farblosen Krystalle röthen sich mit Weingeist und Kalilauge. TROMMSDORFF. HELDT.

Santonin färbt sich beim Erhitzen mit Weingeist und *Ammoniak* schwach roth, aus dem Filtrat scheiden Säuren etwas Santonin. Beim Kochen der Lösung wird das Gelöste unter Entweichen von Ammoniak gefällt. TROMMSDORFF. Eine Verbindung von Santonin mit Ammoniak wird nicht erhalten. HELDT.

Santonin-Kali. — Santonin löst sich nicht in kalter Kalilauge, aber bei anhaltendem Kochen mit wässrigem kohlensauren oder Aetzkali, leichter bei Zusatz von Weingeist. Die Lösung in Aetzkali trübt sich beim Verdunsten durch Ausscheidung von gelben Oeltropfen, die zur amorphen, weichen, in Wasser und Weingeist löslichen Masse erstarren und mit Säuren in Santonin und Kalisalz zerfallen. TROMMSDORFF. — Man kocht Santonin mit wässrigem Weingeist und kohlensaurem Kali, bis die anfangs auftretende rothe Farbe verschwunden ist, verdunstet bei 37°5 zur Trockne, kocht den Rückstand mit absolutem Weingeist aus und verdunstet wieder. — Weisses, zerfliessliches Gummi, schmeckt und reagirt stark alkalisch. Schmilzt beim Erhitzen zur dunkelrothen Masse und lässt beim Glühen viel Kohle. Zerfällt beim Kochen mit Wasser und lässt Santonin herauskrystallisiren. Löst sich leicht in Wasser, Weingeist und in verdünnter, nicht in conc. Kalilauge. TROMMSDORFF. HELDT. PERETTI (*N. J. Pharm.* 7, 378) beschreibt ein krystallisirbares und ein 2-fach-Santonin-Kali, beide augenscheinlich freies Santonin haltend. RITTER.

Santonin-Natron. — Wird wie das Santonin-Kali erhalten. Krystallisirt beim Abdampfen der weingeistigen Lösung in feinen, verfilzten Nadeln, bei freiwilligem Verdunsten der wässrigen Lösung in grossen wasserhellen Krystallen des 2-gliedrigen Systems. Fig. 55. u : l = 119°55′ (beob.), 120°32′ (berechn.); u : u über t = 118°56′ (berechn.); i : t = 109°2′ (beob.), 107°51′ (berechn.); i : i über t = 142°17′ (beob.); i : u = 99°27′ (beob.). Spaltbar parallel t. WEISS. (*Wien. Acad. Ber.* 37, 377). Unveränderlich am Sonnenlicht. Reagirt alkalisch. — Verliert bei 100° 17,5 Proc. Wasser (7 At. = 18,05 Proc. HO), bei stärkerem Erhitzen noch 1 At., wodurch eine carminrothe, beim Erkalten glasglänzende Masse gebildet wird, die an der Luft feucht und klebrig, durch Wasserzusatz wieder entfärbt wird. — Liefert bei der trocknen Destillation ein gelbbraunes, beim Erkalten erstarrendes Oel, das sich in weingeistigem Kali mit carminrother Farbe löst. HELDT.

	Bei 100°.		HELDT.
$C^{30}H^{18}O^{6}$	246	86,02	
NaO	31	10,84	10,46
HO	9	3,14	
$C^{30}H^{18}O^{6}$,NaO,HO	286	100,00	

Die Krystalle halten 8,75 Proc. Natron. HELDT (Rechn. = 8,66 Proc. NaO).

Santonin-Baryt. — Man digerirt Barythydrat mit weingeistigem Santonin bis zum Verschwinden der rothen Farbe, filtrirt, verdunstet bei 37°5 zur Trockne, zieht mit Wasser aus und verdunstet wieder. — Lockeres weisses Pulver, das alkalisch schmeckt und reagirt. HELDT.

	Bei 120°.		Heldt.
$C^{30}H^{18}O^{6}$	246	72,23	
BaO	76,6	22,49	22,09
2 HO	18	5,28	
$C^{30}H^{18}O^{6}$,BaO,2HO	340,6	100,00	

Santonin-Kalk. — Aus kohlensaurem Kalk treibt Santonin keine Kohlensäure aus. Trommsdorff. Santonin-Kali fällt conc. salzsauren Kalk. — Wird wie das Barytsalz erhalten. Beim Verdunsten der Lösung scheiden sich krystallische Krusten aus, die nach dem Trocknen weisse, seidenglänzende Massen bilden, unveränderlich an kohlensäurehaltiger Luft und am Sonnenlicht. Schmeckt und reagirt alkalisch. — Färbt sich beim Erhitzen rubinroth und lässt etwas Santonin entweichen. Löst sich in Wasser und Weingeist. Heldt.

	Bei 120°.		Heldt.
$C^{30}H^{18}O^{6}$	246	86,93	
CaO	28	9,89	10,32
HO	9	3,18	
$C^{30}H^{18}O^{6}$,CaO,HO	283	100,00	

Zweifach-Santonin-Kalk? — Kocht man Kalkhydrat mit weingeistigem Santonin, verdunstet, löst in Wasser, leitet Kohlensäure in das Filtrat, so lange noch kohlensaurer Kalk ausgeschieden wird, filtrirt, erhitzt zur Zersetzung des 2-fach-kohlensauren Kalks, filtrirt wieder und verdunstet, so werden lange, seidenglänzende Nadeln erhalten, von schwach alkalischer Reaction und schwach salzigem, bitterlichen Geschmack. Diese lösen sich in Wasser und wässrigem, schwieriger in starkem Weingeist und werden beim Kochen mit Wasser zersetzt. Trommsdorff. Auf diese Nadeln scheint sich Laubenheimer's (*Ann. Pharm.* 11, 208) Bestimmung zu beziehen, der 5,09 Proc. Kalk im Santoninkalk fand, etwa einem 2-fach-Santoninkalk entsprechend (Rechnung für $2C^{30}H^{18}O^{6}$,CaO 5,39 Proc. CaO). Heldt.

Santonin-Magnesia. — Santonin-Kali fällt schwefelsaure Magnesia nicht. Santonin färbt sich beim Kochen mit Magnesia und Weingeist schwach roth. Verdunstet man und zieht mit Wasser aus, so scheiden Säuren Santonin aus der Lösung. Trommsdorff.

Santonin-Thonerde. — Aus wässrigem Santoninkali fällt schwefelsaure Alaunerde weissen Niederschlag, der sich im überschüssigen Fällungsmittel löst. Letztere Lösung trübt sich beim Erhitzen durch Ausscheidung von Thonerde und Santonin. — Weisse Flocken, die in der Hitze schmelzen ohne sich zu röthen. Löst sich in Weingeist. Trommsdorff.

Santonin-Kali fällt aus *Uranoxydsalzen* gelben, aus *Chromoxydsalzen* grünen Niederschlag. Heldt. — Es fällt aus concentrirtem *Zinkvitriol* weisse Flocken, die sich leicht in Wasser lösen, beim Kochen damit zerfallen und beim Erhitzen zur rothen Masse schmelzen. Sie lösen sich auch in Weingeist. Trommsdorff.

Santonin-Bleioxyd. — Aus wässrigem Santoninkali scheidet Bleizuckerlösung weisse Flocken, die aus heissem Wasser oder Weingeist in seidenglänzenden Nadeln anschiessen. Trommsdorff. Mischt man zu kochendem weingeistigen Santonin heissen wässrigen Bleizucker, filtrirt und erhält bei 40 bis 50°, so scheiden sich aus kleinen, perlglänzenden Nadeln bestehende Warzen aus, die nach anhaltendem Waschen 33,7 Proc. Bleioxyd halten und beim Umkrystallisiren aus Weingeist sich theilweis zersetzen. Einfach-Santonin-Bleioxyd mit 31,18 Proc. PbO (Rechnung für $C^{30}H^{18}O^{6}$,PbO = 31,25 Proc.) wird durch Fällen von Bleizuckerlösung mit Santonin, Auswaschen und Trocknen des Niederschlages bei 100° erhalten.

Färbt sich beim Erhitzen carminroth und lässt Wasser entweichen HELDT. — Wird erst bei anhaltendem Kochen mit Wasser zersetzt. Löst sich beim Kochen mit überschüssigem Bleizucker unter Bildung von basisch-essigsaurem Bleioxyd. TROMMSDORFF.

Santoninkali scheidet aus *Eisenvitriol* weissen Niederschlag; aus *salzsaurem Eisenoxyd* gelbe Flocken, die sich in überschüssigem Eisensalz und in Weingeist lösen und beim Erhitzen der weingeistigen Lösung Flocken von Eisenoxyd ausscheiden. TROMMSDORFF.

Santonin-Kupferoxyd. — Wird aus conc. Santoninkali durch Kupfervitriol in blassblauen Flocken gefällt, die sich in Wasser und Weingeist lösen und beim Kochen der Lösung zerfallen. TROMMSDORFF.

Santonin-Quecksilberoxydul. — Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt aus Santoninkali weissen Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser Quecksilberoxydul und Santonin ausscheidet. Löst sich in Weingeist. TROMMSDORFF. Der weisse Niederschlag, der beim Vermischen von salpetersaurem Quecksilberoxydul und Santoninnatron ensteht, ist geruchlos, unlöslich in Wasser und Weingeist und nicht zerlegbar durch kochendes Wasser. (*N. Br. Arch.* 100, 147).

Santonin-Quecksilberoxyd. — Verdünntes Santoninkali wird durch Sublimatlösung nicht gefällt, in concentrirtem entsteht ein weisser Niederschlag, sehr löslich in Wasser und Weingeist, durch anhaltendes Kochen seiner Lösung zerlegbar. TROMMSDORFF.

Santonin-Silberoxyd. — Wird durch Santoninkali aus salpetersaurem Silberoxyd als weisser, in Wasser und Weingeist löslicher Niederschlag erhalten. Scheidet beim Erhitzen seiner wässrigen Lösung Silberoxyd aus. TROMMSDORFF.

Santonin löst sich bei 17°5 in 43 Th. *Weingeist* von 0,848 spec. Gew., bei 50° in 12 Th., bei 80° in 2,7 Theilen. Es löst sich bei 17°5 in 280 Th., bei 83°8 in 10 Th. Weingeist von 0,928 spec. Gew. TROMMSDORFF. Die Lösung des gelben Santonins in Weingeist entfärbt sich bei Luftabschluss und lässt farbloses Santonin anschiessen, das aber noch das Verhalten des gelben Santonins gegen Kali und Weingeist zeigt (VII, 1179). TROMMSDORFF. HELDT. — Löst sich in 72 Th. kaltem und 42 Th. kochendem *Aether*. TROMMSDORFF. — Löst sich in 4,35 Th. *Chloroform*; am Lichte gelb gewordenes Santonin löst sich reichlicher, schon in 3 Th. Chloroform, die anfangs gelbe Lösung wird mit der Zeit farblos und lässt nun bei niedriger Temperatur verdunstet farblose, in der Wärme gelbe Krystalle anschiessen. SCHLIMPERT. (*N. Br. Arch.* 100, 151).

Santonin löst sich leicht in *Essigsäure*, ALMS, in solcher von 1,078 spec. Gew. schon in der Kälte, in schwächerer beim Erwärmen. TROMMSDORFF. Löst sich nur spurweis in conc. wässriger *Tartersäure*. RIEGEL. (*N. Br. Arch.* 58, 277). — Löst sich in *flüchtigen Oelen*, ALMS, in gelinde erwärmtem Terpenthinöl. KAHLER. Löst sich nach ALMS und KAHLER nicht in *fetten Oelen*, nach TROMMSDORFF reichlich in warmem Olivenöl, beim Erkalten grösstentheils krystallisirend und vereinigt sich mit heissem Olivenöl nach jedem Verhältniss. — Aus

heissem wässrigen Santonin fällt *Galläpfelaufguss* beim Erkalten gelbe, in Weingeist lösliche Flocken. TROMMSDORFF.

Chlorsantonin.

$$C^{30}Cl^2H^{16}O^6 = C^{30}Cl^2H^{16}O^2,O^4.$$

HELDT. *Ann. Pharm.* 63, 32.

Man löst Santonin in einem warmen Gemisch von Salzsäure und wenig Weingeist, fügt kleine Krystalle von chlorsaurem Kali hinzu, rührt beständig um und hält gelinde warm. Es scheidet sich nach längerer Zeit alles Chlorsantonin als weisse, amorphe Masse auf der Oberfläche aus, die man anhaltend mit Wasser wäscht und in warmem absoluten Weingeist löst. Bei freiwilligem Verdunsten der Lösung schiessen weisse Nadeln an, von denen die Mutterlauge noch mehr liefert. — Verdunstet man in der Wärme, so scheidet sich ein pomeranzenrothes Harz ab, dasselbe, welches Chlor in heissem weingeistigen Santonin erzeugt.

Eigenschaften. Weisse, glänzende, zarte Nadeln, unveränderlich am Tageslicht und an der Luft. Knirscht zwischen den Zähnen. Schmilzt beim Erwärmen zur gelblichen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder erstarrt. Geruchlos, geschmacklos, in weingeistiger Lösung sehr bitter. Neutral.

	Bei 100°.		HELDT. Mittel.
30 C	180	57,14	56,85
2 Cl	71	22,54	21,94
16 H	16	5,08	5,50
6 O	48	15,24	15,71
$C^{30}Cl^2H^{16}O^6$	315	100,00	100,00

Zersetzungen. Wird beim *Erhitzen* über den Schmelzpunct unter Salzsäureentwicklung zersetzt. — Färbt sich am *Sonnenlichte*, auch im Wasserstoffgase roth, dann braun durch oberflächliche Harzbildung, aber langsamer als Santonin. Dabei wird Salzsäure frei. Weingeist entzieht dem gefärbten Product die braune Rinde und lässt weisse Krystalle zurück. — *Ammoniakgas* ist auf mit Weingeist befeuchtetes Chlorsantonin und auf die heisse weingeistige Lösung ohne Wirkung. — Löst sich in weingeistigem *Kali* zur orangerothen Flüssigkeit, aus der sich beim Abdampfen pomeranzenrothe Tropfen einer Kaliverbindung scheiden, die bei weiterem Erhitzen indigblau wird. Entzieht man das Kali durch Schwefelsäure, entfernt die überschüssige Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt, verdunstet im Wasserbade und zieht den trocknen Rückstand mit absolutem Weingeist aus, so erhält man ein rothes Filtrat, welches beim Verdunsten ein rothes Harz lässt. Dieses löst sich in Weingeist und Aether, wird durch Wasser milchig gefällt und ballt sich beim Erwärmen der trüben Flüssigkeit zusammen.

Löst sich nicht in *Wasser*. — Löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*. Die weingeistige Lösung wird durch Wasser gefällt und klärt sich dann unter Bildung von Nadeln.

Bromsantonin.

Heldt. *Ann. Pharm.* 63, 36.

Man tröpfelt Brom allmählich zu kalt gehaltenem weingeistigen Santonin und lässt freiwillig verdunsten, wo sich orangebraunes Harz und Krystalle absetzen.

Weisse Krystalle, dem Chlorsantonin ähnlich. Geruchlos. Geschmacklos.

Die über Vitriolöl getrockneten Krystalle färben sich am Sonnenlichte allmählich gelb, dann roth, unter Entwicklung von Hydrobrom. Halten sie noch eine Spur Weingeist, so zersetzen sie sich schon beim Aufbewahren im Dunkeln, indem sie sich mit einer dunkelpurpurrothen, in Weingeist löslichen Decke überziehen. — Sie färben sich schon bei 100° rothbraun und schmelzen beim Erhitzen zur kirschrothen Flüssigkeit, die beim Erkalten nicht wieder krystallisirt. — Sie lösen sich in weingeistigem Kali zur kirschrothen Flüssigkeit.

Bromsantonin löst sich schwer in *Wasser*, aber in kochendem *Weingeist* und *Aether*.

Sauerstoffkern $C^{30}H^{14}O^{6}$.

Santalsäure.

$$C^{30}H^{14}O^{10} = C^{30}H^{14}O^{6},O^{4}.$$

Pelletier. *J. Phys.* 79, 268; *Bull. Pharm.* 6, 434. — *Ann. Chim. Phys.* 51, 193; *Ann. Pharm.* 6, 48; *Schw.* 67, 88.
Voget. *Ann. Pharm.* 6, 38.
Bolley. *Ann. Pharm.* 62, 150; Ausz. *Pharm. Centr.* 1847, 650; *J. pr. Chem.* 43, 510.
L. Meier. *N. Br. Arch.* 55, 285 und 56, 41; Ausz. *Pharm. Centr.* 1849, 97; *Chem. Gas.* 1849, 130; *Ann. Pharm.* 72, 320.
Weyermann u. Häffely. *Ann. Pharm.* 74, 226; Ausz. *Pharm. Centr.* 1850, 797; *Chem. Gas.* 1850, 353.

Sandelroth. Santalin. — Der Farbstoff des rothen Sandelholzes von *Pterocarpus santalinus* und *indicus* (VIII, 12). — Vergl. Preisser's Angaben, die Bolley nicht bestätigte: *Rev. scient.* 16, 49; *J. pr. Chem.* 32, 145. — Meier fand ausser Santalsäure im Sandelholz 5 verschiedene Körper, die er als *Santaloxyd*, *Santalid*, *Santaloid*, *Santalidid* und *Santaloïd* bezeichnet und deren Selbstständigkeit und Reinheit zweifelhaft erscheint. Das Santaloxyd Meier's vermochten Weyermann u. Häffely nicht aufzufinden.

Darstellung. Man zieht geraspeltes Sandelholz mit Weingeist aus, dampft die Lösung ein, kocht den harzartigen Rückstand mit Wasser aus und löst ihn wieder in Weingeist. Man fällt die Tinctur mit weingeistigem Bleizucker, sammelt den dunkelvioletten Niederschlag, kocht ihn wiederholt mit Weingeist von 80 Proc. aus und zerlegt ihn entweder mit schwefelsäurehaltigem Weingeist, oder durch Behandeln mit Hydrothion. Durch Verdunsten der weingeistigen Lösungen wird die Santalsäure gewonnen. Meier. Man reinigt von Mineralbestandtheilen durch Versetzen der weingeistigen Lösung mit etwas Salzsäure, Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Weingeist. Weyermann u. Häffely. Auch kann man das ätherische oder weingeistige Extract mit Wasser auskochen, wo die Santalsäure zurückbleibt. Meier. Pelletiers Sandelroth wird durch Abdampfen der weingeistigen Tinctur erhalten. Bolley zieht mit Weingeist aus, destillirt den meisten Weingeist ab und fällt den Farbstoff mit Wasser. Oder er zieht mit verdünnter

Kalilauge aus, fällt mit Salzsäure, löst den gewaschenen Niederschlag in Weingeist und fällt wieder mit Wasser.

Eigenschaften. Sehr kleine, mikroskopische, schön rothe Säulen, ohne Geruch und Geschmack. Schmilzt bei 104°. Luftbeständig. Reagirt sauer. MEIER.

	Bei 100°.		BOLLEY. Mittel. a.	b.	WEYERMANN u. HÄFFELY. Mittel.
30 C	180	65,69	64,45	65,73	65,85
14 H	14	5,11	5,07	5,49	5,20
10 O	80	29,20	30,48	28,78	28,95
$C^{30}H^{14}O^{10}$	274	100,00	100,00	100,00	100,00

BOLLEY untersuchte (a) aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure und (b) aus der weingeistigen Lösung mit Wasser gefällte Santalsäure. In unreiner Santalsäure fand PELLETIER 74,7 Proc. C, 6,4 H und 18,9 O.

Zersetzungen. 1. Bläht sich beim *Erhitzen* über dem Schmelzpunct auf, entzündet sich und verbrennt mit heller weisser Flamme und angenehmem Geruch. MEIER. — 2. Ein Gemisch von 2 Th. conc. weingeistiger Santalsäure und 1 Th. starker *Salpetersäure* färbt sich beim Kochen braun und entwickelt auch beim Abdampfen keine rothen Dämpfe. Der Rückstand scheidet mit Wasser gelbbraunes Pulver aus, das sich in Weingeist auflöst; aus dem sauren Filtrat werden durch Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt salpetersaurer Baryt und gelbe Krystalle eines zerfliesslichen Barytsalzes erhalten. MEIER. PELLETIER's Sandelroth zersetzt sich mit kalter, schneller mit erhitzter Salpetersäure in gelbes bitteres Harz, aufgelöstes künstliches Bitter und in viel Oxalsäure. — 3. Die Lösung von Santalsäure in *Vitriolöl* schwärzt sich beim Erhitzen, Wasser fällt eine schwarze amorphe Masse, die sich in kochender Kalilauge löst, durch Säuren gefällt wird und durch Weingeist in sich auflösende Santalsäure und in Kohle zerlegt wird. Weingeistige Santalsäure wird durch Kochen mit verdünnten Säuren nicht verändert. MEIER. — 4. Die mit weingeistigem *salpetersauren Silberoxyd* versetzte Säure färbt sich beim Kochen braun und scheidet ein braunes Pulver ab. MEIER. — 5. Bleibt Santalsäure bei Luftabschluss und 100° mehrere Tage mit conc. wässrigem *Ammoniak* in Berührung, so nimmt sie Ammoniak auf, das sie nicht mehr an Säuren abgibt und nicht mit Kalkhydrat, sondern erst beim Schmelzen mit Kalistücken entwickelt. SCHÜTZENBERGER (*Krit. Zeitschr.* 4, 65).

Verbindungen. Löst sich weder in kaltem, noch in kochendem *Wasser.* Löst sich in *Vitriolöl* mit dunkelrother Farbe, durch Wasser fällbar. MEIER.

Santalsäure neutralisirt die Basen und verbindet sich mit ihnen zu unkrystallisirbaren *Salzen*, von denen die löslichen schwach herbe schmecken. Die Säure löst sich leicht in wässrigem Ammoniak und Alkalien. Sie bildet beim Kochen ihrer Lösung mit Metalloxyden rothe Lacke, denen kochender Weingeist die Farbe nicht entzieht. MEIER.

Die Lösung von Santalsäure in wässrigem *Ammoniak* ist violettroth und lässt beim Verdunsten ammoniakfreien Rückstand. MEIER.

Santalsaures Kali. — Durch Neutralisiren der Säure mit Kalilauge. Amorphe, dunkelviolette, luftbeständige Masse. Löst sich leicht in Wasser mit schön violetter Farbe, die beim Verdünnen roth wird. Löst sich wenig in absolutem Weingeist, mehr in 80-procentigem und nicht in Aether. MEIER.

Santalsaures Natron. — Scheidet sich beim Neutralisiren von conc. weingeistiger Santalsäure mit Aetznatronlauge als dunkelviolettes Pulver aus. Nicht krystallisirbar; löst sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist und Aether. MEIER.

Santalsaurer Baryt. — Weingeistige Santalsäure fällt salzsauren Baryt nicht, beim Sättigen mit Barytwasser scheidet sie violettblaues Pulver ab, das sich wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser und nicht in Weingeist und Aether löst. MEIER. — Man fällt santalsaures Ammoniak mit salzsaurem Baryt und wäscht das dunkelviolette, krystallische Salz bei Luftabschluss. WEYERMANN u. HÄFFELY.

	Bei 100°.		WEYERMANN u. HÄFFELY. Mittel.
30 C	180	52,7	53,45
13 H	13	3,8	4,05
9 O	72	21,1	19,60
BaO	76,5	22,4	22,90
$C^{30}H^{13}BaO^{10}$	341,5	100,00	100,00

Bei der Berechnung ist angenommen, dass der Baryt als einfach-kohlensaurer bei der Verbrennung zurückblieb.

Santalsaurer Kalk. — Wird aus der weingeistigen Säure durch Kalkwasser gefällt. Dunkelviolette Masse. Löst sich kaum in Wasser.

Die Verbindungen der Santalsäure mit *Magnesia*, *Alaunerde*, *Zinkoxyd*, *Zinnoxydul*, *Eisenoxyd* und *Oxydul* und *Kupferoxyd* werden aus dem Kalisalze durch doppelte Zersetzung als violette Niederschläge erhalten, die sich nicht in Wasser, Weingeist und Aether lösen. MEIER.

Santalsaures Bleioxyd. — Man fällt weingeistige Santalsäure mit weingeistigem Bleizucker, wäscht den Niederschlag mit Weingeist und trocknet ihn bei 100°. WEYERMANN u. HÄFFELY.

			WEYERMANN u. HÄFFELY. Mittel.
30 C	180	36,2	36,15
14 H	14	2,8	2,80
10 O	80	16,5	16,30
2 PbO	223,2	44,5	44,75
$C^{30}H^{14}O^{10},2PbO$	497,2	100,0	100,00

BOLLEY untersuchte Bleisalze mit 31,38 bis 32,18 Proc. Bleioxyd.

Santalsaures Silberoxyd. — Wird aus dem Kalisalz durch salpetersaures Silberoxyd als brauner Niederschlag gefällt. MEIER.

Santalsäure löst sich mit blutrother Farbe nach jedem Verhältniss in absolutem und in *Weingeist* von 80 Proc., in solchem von 60 Proc. erst beim Erwärmen. MEIER. Sie löst sich leicht in *Essigsäure* und wird aus der concentrirten Lösung durch Wasser gefällt. PELLETIER. MEIER.

Sie löst sich in *Aether*. Die Lösung ist nicht roth, wie die weingeistige, sondern gelb (sie röthet Lackmus nicht, MEIER) und lässt bei raschem Verdunsten im Vacuum die Säure oft ganz gelb, beim Verdunsten an der Luft

schön roth zurück. PELLETIER. — Sie löst sich in einigen *flüchtigen Oelen* (Bergamott-, Zimmtöl, Bittermandelöl, Gewürznelkenöl, Rosenöl), in anderen nur zum Theil, in noch anderen (Terpenthinöl, Anisöl, Citronenöl) durchaus nicht. VOGET, MEIER. Löst sich in *Leinöl*, *Olivenöl* und *Rapsöl* schwierig, nicht in *Mandelöl*. MEIER.

Sauerstoffkern $C^{30}H^{10}O^{10}$.

Datiscetin.

$$C^{30}H^{10}O^{12} = C^{30}H^{10}O^{10},O^{2}.$$

STENHOUSE. *Ann. Pharm.* 98, 170; Ausz. *Chem. Soc.* 9, 226; *N. Phil. Mag. J.* 12, 59; *J. pr. Chem.* 68, 36; *N. J. Pharm.* 30, 236.

Bildung u. Darstellung. A. Aus Datiscin. 1. Man kocht Datiscin mit verdünnter Schwefelsäure und sammelt das nach einigen Minuten sich abscheidende Datiscetin. $C^{42}H^{22}O^{24} = C^{30}H^{10}O^{12} + C^{12}H^{12}O^{12}$. — 2. Man kocht mit concentrirter Kalilauge und fällt mit Säuren. — *B. Aus den bei Bereitung des Datiscins abfallenden Mutterlaugen.* Man fällt mit Bleiessig, zerlegt den Niederschlag unter Wasser mit Hydrothion und kocht das eingeengte Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure, wo sich zuerst am Boden Harz abscheidet, dann die davon abgegossene Flüssigkeit bei weiterem Kochen Datiscetin liefert. Dieses wird durch Fällen der weingeistigen Lösung mit Wasser gereinigt.

Eigenschaften. Fast farblose Nadeln, die beim Erhitzen schmelzen, beim Erkalten krystallisch erstarren. Geschmacklos.

	Bei 100°.		STENHOUSE. Mittel.
30 C	180	62,94	62,92
10 H	10	3,49	3,66
12 O	96	33,57	33,42
$C^{30}H^{10}O^{12}$	286	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Liefert bei sehr vorsichtigem *Erhitzen* krystallisches Sublimat, das aus Aether umkrystallisirt süss schmeckt. — 2. Verbrennt beim Erhitzen ohne Geruch nach gebranntem Zucker. — 3. Wird durch kalte *Salpetersäure* unter Freiwerden von Wärme und braunen Dämpfen in Harz verwandelt, das sich dann zur dunkelrothen Flüssigkeit löst und beim Kochen und Verdunsten Pikrinsäure lässt. Dabei ensteht keine Oxalsäure. Verdünnte Salpetersäure bildet beim Kochen Nitrosalicylsäure. — 4. Färbt sich mit schmelzendem *Kalihydrat* orange und entwickelt Wasserstoff. Der Rückstand scheidet mit Salzsäure Harz und Salicylsäure aus. — 5. Lässt beim Destilliren mit *2-fach-chromsaurem Kali* und verdünnter Schwefelsäure nach salicyliger Säure riechendes Wasser übergehen, das Eisenoxydsalze röthet.

Verbindungen. Datiscetin löst sich kaum in *Wasser*. Es löst sich in wässrigen *Alkalien* und wird durch Säuren gefällt.

Datiscetin-Bleioxyd. — Durch Fällen von weingeistigem Datiscetin mit Bleizucker wird tiefgelber Niederschlag erhalten, den man mit Weingeist und Wasser wäscht.

			STENHOUSE. Mittel.
30 C	180	36,63	36,10
8 H	8	1,63	1,65
10 O	80	16,28	16,89
2 PbO	223,4	45,46	45,36
$C^{30}H^{8}Pb^{2}O^{12}$	441,4	100,00	100,00

Datiscetin löst sich leicht in *Weingeist* und fast nach jedem Verhältniss in *Aether*.

Glucosid des Datiscetins.

Datiscin.

$$C^{42}H^{22}O^{24} = C^{30}H^{10}O^{12},C^{12}H^{12}O^{12}.$$

BRACONNOT. *Ann. Chim. Phys.* 3, 277.
STENHOUSE. *Ann. Pharm.* 98, 166; *Ausz. Chem. Soc.* 9, 226; *N. Phil. Mag. J.* 12, 59; *J. pr. Chem.* 68, 36; *N. J. Pharm.* 30, 236.

Vorkommen. Im Kraut und den Wurzeln von *Datisca cannabina* (VIII, 32).

Darstellung. Man zieht die zerkleinerten Wurzeln mit Holzgeist aus, verdunstet die Auszüge zum Syrup, fällt durch Zusatz von 1/2 Maass heissem Wasser Harze und verdunstet die abgegossene Flüssigkeit zum Krystallisiren. Das erhaltene unreine Datiscin wird durch Abpressen, Vermischen der weingeistigen Lösung mit Wasser und Abfiltriren des gefällten Harzes beim Verdunsten rein erhalten. (Die Mutterlaugen dienen zur Darstellung von Datiscetin nach VII, 1187). STENHOUSE. BRACONNOT erhielt Datiscin durch Verdunsten des Absuds, oder durch Behandeln des Extracts mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren des ungelöst gebliebenen Absatzes aus kochendem Wasser.

Eigenschaften. Farblose, seidenglänzende Nadeln oder Blätter, weich und durchscheinend wie Traubenzucker. Bei nicht völliger Reinheit gelblich gefärbt. Neutral.

	Nadeln.		STENHOUSE. Mittel.
42 C	252	54,08	54,57
22 H	22	4,72	5,21
24 O	192	41,20	40,22
$C^{42}H^{22}O^{24}$	466	100,00	100,00

STENHOUSE untersuchte zum Theil noch Asche haltende Substanz.

Zersetzungen. 1. Schmilzt bei 180°, verbrennt bei weiterem *Erhitzen* unter Geruch nach gebranntem Zucker und lässt Kohle. Im trocknen Luftstrom erhitzt bildet Datiscin wenig krystallisches Sublimat, wohl von Datiscetin. — 2. Wird beim Kochen mit verdünnter *Schwefelsäure* oder *Salzsäure*, langsamer beim Kochen seiner wässrigen Lösung in Datiscetin und Zucker zerlegt. $C^{42}H^{22}O^{24} = C^{30}H^{10}O^{12} + C^{12}H^{12}O^{12}$. Der aus 100 Th. Datiscin erhaltene Zucker reducirt ebenso viel Kupferoxyd aus alkalischer Lösung, wie 37,8 bis 41,6 Th. gemeiner Zucker (Rechnung 38,6 Th.). STENHOUSE. — 3. Löst sich in *Salpetersäure* allmählich mit gelber Farbe und lässt beim Verdunsten im Vacuum Oxalsäure und Pikrinsäure. — 4. Wird beim

Kochen mit concentrirter *Kalilauge* wie durch Säuren zerlegt. — 5. Wird durch Stehen mit *Hefe* oder *Emulsin* nicht verändert. STENHOUSE.

Datiscin löst sich wenig in kaltem, reichlicher in heissem *Wasser*. — Es löst sich nach BRACONNOT in *Vitriolöl* und wird durch Wasser und Ammoniak gefällt, aber kaum in Salzsäure. Vergl. oben. Es bildet mit *Jod* eine gelbe, in kaltem Wasser lösliche Verbindung. BRACONNOT.

Datiscin bildet mit wässrigem *Ammoniak* und *Alkalien*, mit *Kalk-* und *Barytwasser* tief gelbe Lösungen, die durch Säuren gefällt und entfärbt werden. — Wässriges Datiscin fällt *neutrales* und *basisch-essigsaures Bleioxyd* gallertartig hellgelb, *Eisenoxydsalze* dunkelbraungrün, *Kupfersalze* grünlich und *salzsaures Zinnoxyd* hellgelb. STENHOUSE. Es wird nicht durch *Gallustinctur*, BRACONNOT, nicht durch *Leimlösung*, STENHOUSE, gefällt.

Datiscin löst sich leicht in kaltem und fast nach jedem Verhältniss in kochendem *Weingeist*. Es löst sich wenig in *Aether*. STENHOUSE. Es färbt gebeizte und ungebeizte Zeuge. BRACONNOT.

Stammkern $C^{30}H^{22}$; *Sauerstoffkern* $C^{30}H^{20}O^{2}$.

Pipitzahoïnsäure.

$$C^{30}H^{20}O^{6} = C^{30}H^{20}O^{2},O^{4}.$$

M. C. WELD. *Ann. Pharm.* 95, 188; Ausz. *J. pr. Chem.* 66, 375; *Pharm. Centr.* 1855, 800.

Riozolinsäure. — Von RIO DE LA LOZA in der Wurzel *Raiz del Pipitzahuac* entdeckt, die nach RAMON DE LA SAGRA von der Synantheree *Dumerilia Humboldtia* aus Tolucca stammt. Vergl. *Compt. rend.* 42, 873 und 1072.

Wird unrein durch trockne Destillation der Wurzel, besser durch Ausziehen mit Weingeist und Krystallisirenlassen erhalten und durch Umkrystallisiren aus absolutem Weingeist gereinigt.

Eigenschaften. Goldfarbene Büschel blättriger Krystalle. Wird aus Aether in kleinen glänzenden, 2- und 1-gliedrigen Tafeln erhalten. Schiefe rhombische Säule u (Fig. 91) von 84 und 96°; die Endfläche i zu den Säulenflächen = 94°. Luftbeständig. Schmilzt bei etwa 100° zur rothen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallisch erstarrt und sublimirt bei wenig höherer Temperatur in goldgelben Blättchen.

			WELD.
30 C	180	72,58	72,04 bis 73,24
20 H	20	8,06	7,94 „ 8,40
6 O	48	19,36	20,02 „ 18,36
$C^{30}H^{20}O^{6}$	248	100,00	100,00 100,00

Verbindungen. Löst sich kaum in *Wasser*. — Verbindet sich mit den *Basen* zu Salzen. Reine und kohlensaure *Alkalien* färben die Lösungen der Säure purpurroth und bilden in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösliche Salze, die beim Verdunsten als Firniss zurückbleiben und in weingeistiger Lösung durch Kohlensäure zerlegt werden.

Barytsalz. — Barytwasser fällt aus der weingeistigen Säure dunkel-purpurfarbene Körner, wenig löslich in Wasser und Weingeist. Wird in weingeistiger Lösung durch Kohlensäure zerlegt.

Kupferoxydsalz. — Durch Fällen des Natronsalzes mit essigsaurem Kupferoxyd, Auflösen des Niederschlages in Weingeist, Fällen mit Wasser, Auswaschen und Trocknen über Vitriolöl. — Dunkel-grünlichbraune, nicht krystallische Masse. Hält 6,84 Proc. Wasserstoff und 11,12 Proc. Kupfer, ist also $C^{30}H^{19}CuO^6$ (Rechnung 6,81 Proc. H und 11,36 Cu). — Schmilzt über 100°, scheidet Kupferoxyd ab, während ein Theil der Säure sublimirt. Löst sich in Weingeist und Aether.

Bleioxydsalz. — Durch Fällen des Natronsalzes mit Bleiessig und Auflösen in Weingeist. Hält 44,02 Proc. Blei, ist also vielleicht $C^{30}H^{18}Pb^2O^6$ (Rechnung = 45,7 Proc. Pb).

Silbersalz. — Wird durch Fällen des Natronsalzes mit Silbersalpeter als dunkelpurpurfarbener Niederschlag erhalten, unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Aether. Hält 29,35 Proc. Silber ($C^{30}H^{19}AgO^6$ = 30,42 Proc. Ag).

Die Säure löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether* und wird durch Wasser gefällt.

Sauerstoffkern $C^{30}H^{12}O^{10}$.

Anemonin.

$$C^{30}H^{12}O^{12} = C^{30}H^{12}O^{10},O^2?$$

HEYER. *Crell Chem. J.* 2, 102. — *Crell N. Entd.* 4, 42.
VAUQUELIN u. ROBERT. *J. Pharm.* 6, 229; *N. Tr.* 5, 1, 365.
J. SCHWARZ. *Mag. Pharm.* 10, 193; 19, 168.
RABENHORST. *N. Br. Arch.* 27, 93.
LÖWIG u. WEIDMANN. *Pogg.* 46, 45; *Ann. Pharm.* 32, 276.
FEHLING. *Ann. Pharm.* 38, 278.
JUL. MÜLLER. *N. Br. Arch.* 63, 1; *Pharm. Centr.* 1850, 618.
O. L. ERDMANN. *J. pr. Chem.* 75, 209; *Chim. pure* 1, 192.

Anemonincampher. Pulsatillencampher. Anemoneum. — Von STÖRK (*Libellus de usu med. Pulsatillae nigric.* Wien 1771) zuerst beobachtet, von HEYER 1779 aufs Neue entdeckt. — Die flüchtigen Schärfen (VII, 425) sind vielleicht demjenigen Körper verwandt, aus welchem Anemonin und Anemonsäure entstehen.

Vorkommen und Bildung. Aus dem frischen Kraut von *Anemone pratensis, Pulsatilla,* HEYER, und *nemorosa,* SCHWARZ, von *Ranunculus flammula, bulbosus,* I. MÜLLER, und *R. sceleratus,* ERDMANN, wird beim Destilliren mit Wasser ein klares Destillat erhalten, von brennend scharfem Geschmack und scharfem, die Augen zu Thränen reizenden Geruch. Dieses gibt an Aether ein scharfes Oel ab, welches nach SCHWARZ und ERDMANN Lackmus nicht röthet, nach MÜLLER stark sauer reagirt. Es ist goldgelb, schwerer als Wasser, schwefelfrei und zerfällt beim Aufbewahren, oder in Berührung mit Wasser oder Chlorcalcium in Anemonin und Anemonsäure. ERDMANN. Ebenso setzt das über Anemonenkraut destillirte Wasser, besonders wenn es durch Cohobiren concentrirt wurde, beim Aufbewahren nach einigen Wochen oder Monaten Krystalle von Anemonin und weisse pulvrige Anemonsäure ab, durch Weingeist, welcher nur die

Krystalle löst, zu trennen. Dabei verliert es seine Schärfe. Heyer. Schwarz.

Eigenschaften. Farblose, glänzende Säulen des 2-gliedrigen Systems. Die meist tafelförmigen Krystalle zeigen sämmtliche Flächen der Fig. 53 mit dem Unterschiede, dass weder i noch u die Kanten des Octaeders α grade abstumpfen; zwischen p und y ein Prisma s; dann noch ein Octaeder β, welches mit p und α, sowie mit t und s in gleichen Zonen liegt. Einfachere Krystalle zeigen nur t, i, p, u. — m : u = 148° 30′ etwa, m : y = 130° 0′, p : i = 115° 19′, p : s = 157° 13′, p : α = 126° 37′, p : β = 146° 2′, y : s = 162° 43′, α : β = 160° 15′. Fläche t parallel i gereift. Grailich u. Lang (*Wien. Acad. Ber.* 27, 60). Hiervon verschieden sind Frankenheim's Krystalle (*N. Br. Arch.* 63, 3). 1. Aus *Pulsatilla pratensis.* Kurze rhombische Säulen y, Fig. 53, mit Abstumpfung der Seitenkanten durch p und m, nach oben zugespitzt durch i und u. Untergeordnet 2 Octaeder, darunter dasjenige, dessen Kanten durch i, u, y grade abgestumpft werden, sowie eine Abstumpfung zwischen y und m. Durchgänge parallel m und p. u : m = 112° 15′; i : p = 130° 34′. — 2. Aus *Anemone nemorosa.* Lange Säulen mit vorwaltendem p, u, y; dazu u, eine Abstumpfung zwischen u und m, eine solche zwischen y und m, sowie die Endfläche t.

Schwerer als Wasser. Leicht zerreiblich. Geruchlos; schmeckt im festen Zustande fast nur fettig, im geschmolzenen höchst beissend und brennend und lässt mehrere Tage Taubheit der Zunge zurück. Heyer. Robert. Scharfes Gift. — Neutral gegen Pflanzenfarben. Fehling.

	Krystalle.		Löwig u. Weidmann. Mittel.	Fehling. Mittel.
30 C	180	62,50	54,69	62,45
12 H	12	4,17	4,30	4,29
12 O	96	33,33	41,01	33,26
$C^{30}H^{12}O^{12}$	288	100,00	100,00	100,00

Löwig u. Weidmann gaben die Formel $C^7H^3O^4$, die Abweichungen ihrer Analysen sind unerklärt geblieben.

Zersetzungen. 1. Erweicht bei 150°, entwickelt Wasser und scharfen stechenden Dampf; der gelbe Rückstand zersetzt sich erst über 300° unter Ausscheidung von Kohle. Fehling. Nach früheren Angaben ist Anemonin flüchtig. — Bei der trocknen Destillation liefert es wasserhelles, nach Pfeffer schmeckendes wässriges Destillat, ein gelbes, brenzliches, in Weingeist lösliches Sublimat und Kohle, Heyer; beim Erhitzen in der Glasröhre verdampft der grösste Theil unzersetzt und verdichtet sich zum erstarrenden Oel, es bleibt wenig braunes Harz zurück. Vauquelin. — 2. *Verbrennt* am Lichte vollständig mit heller Flamme. Heyer. — Löst sich in kaltem *Vitriolöl* ohne Zersetzung, Löwig u. Weidmann, auch nach Tagen schwärzt sich die Lösung nicht. Müller. Verkohlt nach Fehling mit Vitriolöl. — 4. *Chlorgas* entwickelt bei gelindem Erwärmen reichlich Salzsäure und bildet ein gelbes flüchtiges Oel. Fehling. — 5. Wird durch conc. *Salzsäure* in Anemoninsäure verwandelt. Löwig u. Weidmann. — 6. Bildet beim Erhitzen mit *Salpetersäure* Oxalsäure. Fehling. — 7. Entwickelt beim Erhitzen mit *Braunstein* und *Schwefelsäure* Ameisensäure. Fehling.

8. Löst sich in wässrigen *Alkalien* und in *Barytwasser* unter Zersetzung, FEHLING, nach LÖWIG u. WEIDMANN indem es unter Aufnahme von 2 At. Wasser in ihre *Anemoninsäure* übergeht.

a. Nach LÖWIG u. WEIDMANN. — Kocht man Anemonin mit überschüssigem conc. Barytwasser, so bilden sich rothe Flocken von basisch-anemoninsaurem Baryt, die sich bei Zusatz von mehr Anemonin mit gelber Farbe lösen. Wird das basische Salz durch Einleiten von Kohlensäure in neutrales verwandelt, letzteres durch Bleizucker gefällt, das Bleisalz durch Hydrothion zersetzt und das Filtrat verdampft, so bleibt Anemoninsäure als amorphe, spröde, durchscheinende, braune Masse, die bei 100° schmilzt, sich leicht in Wasser, wenig in Weingeist und nicht in Aether löst. Diese ist nach LÖWIG u. WEIDMANN $C^7H^5O^6$, hält 43 Proc. C und 5,1 H und bildet mit den Basen braune, amorphe Salze, von denen das Blei, Quecksilber und Silbersalz sich nicht in Wasser lösen.

b. Nach FEHLING. — Anemonin löst sich in wässrigen Alkalien mit gelber Farbe, sie vollständig neutralisirend, beim Verdampfen bleibt eine amorphe Masse, aus der Säuren gelbes, in Wasser leicht lösliches Gummi scheiden. — Löst man Anemonin in Barytwasser und leitet in die noch schwach alkalische Flüssigkeit Kohlensäure, so fällt mit dem kohlensauren Baryt etwas organische Substanz nieder. Sie bleibt nach dem Auflösen des Niederschlages in Essigsäure und dem Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure in Lösung, ist gelb, krystallisirbar und fällt ammoniakalische Blei- und Silbersalze nicht. — Die vom kohlensauren Baryt und der überschüssigen Kohlensäure befreite Lösung des Anemonins in Barytwasser mit Bleizucker versetzt, gibt einen hellgelben Niederschlag, der 26,64 Proc. C, 2,19 H, 16,42 O und 54,75 PbO hält, der Formel $C^9H^4O^4$,PbO entsprechend. Von diesem Niederschlage werden kaum 7/10 des angewandten Anemonins erhalten, daher er nicht durch einfache Aufnahme von Wasser aus Anemonin gebildet sein kann. FEHLING.

Verbindungen. Anemonin löst sich sehr wenig in kaltem *Wasser*, es krystallisirt aus der Lösung in kochendem Wasser beim Erkalten. VAUQUELIN.

Es verbindet sich mit *Bleioxyd* und *Silberoxyd*. FEHLING.

Anemonin-Bleioxyd. — Wird durch Kochen beider Bestandtheile mit Wasser erhalten und krystallisirt beim Erkalten des Filtrats neben Anemonin, das man durch heissen Weingeist auszieht. Fällt man das heisse Filtrat mit Weingeist, so wird ein Niederschlag mit 60,28 Proc. Bleioxyd erhalten. FEHLING.

			FEHLING.
30 C	180	35,15	35,63
12 H	12	2,34	2,68
12 O	96	18,75	19,12
2 PbO	224	43,75	42,75
$C^{30}H^{12}O^{12}$,2PbO	512	100,00	100,00

Anemonin-Silberoxyd. — Krystallisirt beim Kochen von Anemonin mit kohlensaurem Silberoxyd aus der heiss filtrirten Lösung. FEHLING.

Anemonin löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem *Weingeist* und krystallisirt beim Erkalten. — Löst sich nicht in kaltem und wenig in kochendem *Aether*, beim Erkalten sich vollständig ausscheidend. FEHLING. MÜLLER. — Löst sich in *Chloroform*, ERDMANN, in heissem *Lavendelöl* und in heissem *Baumöl*. HEYER.

Anemonsäure.

$C^{30}H^{14}O^{14}$?

Literatur u. *Bildung* vergl. beim Anemonin (VII, 1190). — Von Anemoninsäure zu unterscheiden.

Weisses, geschmackloses, nicht krystallisches Pulver. Reagirt sauer.

			FEHLING Mittel.
30 C	180	58,82	57,87
14 H	14	4,57	4,51
14 O	112	36,61	37,62
$C^{30}H^{14}O^{14}$	306	100,00	100,00

Wird durch *trockne Destillation* zersetzt; entzündet sich am Licht und *verbrennt* unter Glühen, HEYER, zuerst mit heller Flamme, dann unter Glimmen mit brenzlichem caramelartigem Geruch. SCHWARZ. — Wird durch *Salpetersäure* erst gelb, löst sich dann ruhig und scheidet bei Zusatz von Wasser oder Salzsäure Flecken aus. RABENHORST. — Wird durch *Vitriolöl* geschwärzt, HEYER, durch *Jod*, *Chlor* und *Salzsäure* nicht merklich verändert. SCHWARZ.

Löst sich nicht in *Wasser* und verdünnten *Säuren*, auch nicht in verdünnter *Essigsäure*. HEYER. — Verbindet sich mit den *Basen* zu Salzen. RABENHORST. Löst sich in *Kalilauge* mit gelber, beim Erhitzen mit brauner Farbe. HEYER. Färbt nach SCHWARZ wässriges *Ammoniak*, *Kali* und *Natron* gelb, während die Säure selbst pomeranzengelb wird; die gelbe Flüssigkeit wird durch Salzsäure unter Fällung gelber Flocken entfärbt, das pomeranzengelbe Pulver hält auch nach mehrmaligem Auswaschen mit Wasser, wodurch es blasser wird, Alkali. — *Baryt-* und *Kalkwasser* färben Anemonsäure blasser gelb als Alkalien. SCHWARZ.

Löst sich weder in *Weingeist* noch in *Aether*, noch auch in *Lavendelöl* und *Baumöl*. HEYER, FEHLING.

Stammkern $C^{30}H^{24}$.

Cedren.

$C^{30}H^{24}$.

WALTER. *N. Ann. Chim. Phys.* 1, 501; *J. pr. Chem.* 24, 232; *Ann. Pharm.* 39, 249. — *N. Ann. Chim. Phys.* 8, 354; *J. pr. Chem.* 30, 367; *Ann. Pharm.* 48, 35.

Als *Cedrin* bezeichnet LEWI (*J. Chim. méd.* 1851, 282; *Repert.* 109, 350) aus der Frucht von *Simaba Cedron* gewonnene neutrale, bittere Nadeln, wenig löslich in kaltem, leicht in kochendem Wasser und in Weingeist. Sie werden der mit Aether von Fett befreiten Frucht durch Weingeist entzogen.

Das flüchtige Oel des Holzes von *Juniperus virginiana*, das *virginische Cedren-* oder *Wachholderöl* ist ein Gemenge von Cedren und Cederncampher. Es bildet eine weisse, weiche krystallische Masse. Nach dem Entwässern erstarrt es bei 27° und erwärmt sich dabei auf 32°; beim Destilliren lässt es gegen 282° das Meiste übergehen, während ein Theil durch die Hitze verändert zurückbleibt.

Wird das destillirte und wieder erstarrte Cedernöl ausgepresst, so bleibt fester Cederncampher zurück, während eine Lösung von Cederncampher in Cedren abläuft. Letztere, wiederholt der gebrochenen Destillation unterworfen, lässt als ersten Antheil zwischen 264 und 268° siedendes Cedren übergehen. Dieses wird durch wiederholtes Destilliren über Kalium, bis dasselbe blank bleibt, gereinigt.

Fügt man zu Cederncampher, $C^{30}H^{26}O^2$, wasserfreie Phosphorsäure in kleinen Antheilen, so wird unter heftiger Wärmeentwicklung eine dickflüssige schwarze Masse mit aufschwimmendem gelbem Oel erhalten. Beim Destilliren geht Cedren über, das man noch 1 bis 2 Mal über wasserfreier Phosphorsäure, dann wiederholt über Kalium rectificirt.

Eigenschaften. Farbloses Oel von 0,984 spec. Gew. bei 14°5 und 237° Siedpunct. Riecht eigenthümlich gewürzhaft, von Cederncampher verschieden, schmeckt anfangs schwach, dann stark nach Pfeffer. Dampfdichte = 7,9.

			Walter. a.	Walter. b.	Maass.		Dichte.
30 C	180	88,23	87,80	87,97	C-Dampf	30	12,4800
24 H	24	11,77	12,01	11,95	H-Gas	24	1,6632
$C^{30}H^{24}$	204	100,00	100,00	100,00	Cedrendampf	2	14,1432
						1	7,0716

a aus Cederuöl abgeschiedenes, b aus Cederncampher dargestelltes Cedren. — Walter gab die Formel $C^{32}H^{26}$, Gerhardt (*Traité* 4, 354) die obige.

Cedren wird bei anhaltendem Kochen gelb und erhöht seinen Siedpunct.

Cederncampher.

$$C^{30}H^{26}O^2 = C^{30}H^{24},H^2O^2.$$

Walter. *N. Ann. Chim. Phys.* 1, 198; 8, 354.

Wird durch Auspressen des rohen, ein Mal destillirten Cedernöls (VII, 1193) erhalten und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt.

Weisse, seidenglänzende Nadeln, die bei 74° schmelzen. Siedpunct 282°. Riecht eigenthümlich gewürzhaft, schmeckt schwach. Dampfdichte = 8,4.

			Walter.	Maass.		Dichte.
30 C	180	81,08	81,00	C-Dampf	30	12,4800
26 H	26	11,71	11,80	H-Gas	26	1,8018
2 O	16	7,21	7,20	O-Gas	1	1,1093
$C^{30}H^{26}O^2$	222	100,00	100,00	Cederncampher	2	15,3911
					1	7,6955

So nach Gerhardt (*Traité* 4, 354), Walter gab die Formel $C^{32}H^{28}O^2$.

Zersetzungen. Bräunt sich mit *Vitriolöl* und scheidet ein gelbes Oel ab, ohne eine gepaarte Schwefelsäure zu bilden. — Wird durch *wasserfreie Phosphorsäure* in Cedren verwandelt. — Bildet mit *Fünffach-Chlorphosphor* ein gewürzhaft riechendes Oel, schwer rein zu erhalten.

Löst sich kaum in *Wasser*, leicht in kaltem und heissem *Weingeist*.

Cubebén.

$C^{30}H^{24}$.

SOUBEIRAN u. CAPITAINE. *J. Pharm.* 26, 73; *Ann. Pharm.* 35, 323.

Beim Destilliren der Cubeben, der Früchte von *Piper Cubeba* (VIII, 81) mit Wasser geht ein flüchtiges Oel, das Cubebenöl, *Essence de cubèbes*, über, aus dem sich beim Aufbewahren und Erkälten Cubebencampher scheidet, während Cubebén gelöst bleibt.

Wird das Cubebenöl über Kochsalzlösung rectificirt, das durch mehrtägiges Hinstellen mit Chlorcalcium bei 40 bis 45° entwässerte Oel der gebrochnen Destillation unterworfen, so geht mit dem Oel Wasser über, wohl durch Zerfallen des Cubebencamphers gebildet. Das zuerst übergegangene Zwölftel, wiederum über Chlorcalcium getrocknet, ist weniger dickflüssig als das rohe Oel, zeigt das spec. Gew. von 0,919 und die Zusammensetzung $C^{30}H^{24}$. SOUBEIRAN u. CAPITAINE.

			SOUBEIRAN u. CAPITAINE.
30 C	180	88,23	87,36
24 H	24	11,77	11,76
$C^{30}H^{24}$	204	100,00	99,12

Cubebencampher.

$C^{30}H^{26}O^2 = C^{30}H^{24},H^2O^2$.

TESCHEMACHER u. BROOKE. *Phil. Ann.* 5, 450.
MÜLLER. *Ann. Pharm.* 2, 90.
SELL u. BLANCHET. *Ann. Pharm.* 6, 294.
WINCKLER. *Repert.* 45, 345; *Ann. Pharm.* 8, 203.
AUBERGIER. *J. Pharm.* 27, 278; *Rev. scient.* 4, 220.

Gewässertes Cubebenöl. Hydrate de cubebène. — Vergl. oben. — Wird durch Erkälten des Cubebenöls, Pressen und Umkrystallisiren des Angeschossenen aus Weingeist, MÜLLER, besser aus Aetherweingeist erhalten. BLANCHET u. SELL.

Farblose, durchsichtige, glasglänzende Krystalle des zweigliedrigen Systems. Fig. 66 ohne die kleinen Flächen zwischen t und a. Rhombenoctaeder *a*, dessen schärfere Endkanten durch y abgestumpft; das Prisma u mit den Endflächen m und t, dazu kommt noch ein Prisma u² zwischen t und u. *a* : *a* vorn = 145° 40′ BROOKE, 145° 0′ KOBELL; *a* : *a* über y = 115° 45′ BR., 115° 40′ KOB.; *a* : *a* über u = 74° 56′ BR., 75° 24′ KOB., u : t = 151° 0′ BR., u² : t = 165° 0′ BR. Spaltbar parallel m. KOBELL (*Repert.* 45, 351). — Schmilzt bei 68,7 bis 70°, WINCKLER, bei 69°, AUBERGIER, zum wasserhellen Oel, das beim Erkalten krystallisch erstarrt. Spec. Gew. beim Schmelzpunct 0,926. AUBERGIER. Kocht bei 150 bis 155°, WINCKLER, bei 150°, AUBERGIER, und sublimirt bei kleinen Mengen oder destillirt bei grösseren Mengen unverändert über. BLANCHET u. SELL. MÜLLER. — Riecht schwach nach Cubeben, schmeckt schwach brennend, hintennach kühlend. Neutral. — Molecularrotationsvermögen links, $[\alpha]r = 56{,}7°$. AUBERGIER.

			Blanchet u. Sell. Mittel.	Aubergier. Mittel.
30 C	180	81,08	80,30	76,95
26 H	26	11,71	11,60	11,84
2 O	16	7,21	8,21	11,21
$C^{30}H^{24}$,2HO	222	100,00	100,00	100,00

Nach Blanchet u. Sell $C^{16}H^{14}O$, nach Aubergier $C^{30}H^{18}O^{2}$.

Zersetzungen. Beim *Destilliren?* vergl. VII, 1195. — Entzündet sich an der Flamme, aber *brennt* nach Entfernung derselben nicht fort. — Bildet beim Zusammenreiben mit *Jod* eine dicke braune Flüssigkeit. — Schmilzt im *Chlorgase* zur farblosen Flüssigkeit, die sich bei weiterem Einleiten von Chlor erhitzt, trübt, später wieder aufhellt und zur durchsichtigen, zähen, gelbbraunen, sauren Masse wird. — Wird durch *Vitriolöl* langsam gebräunt. — Verharzt mit *Salpetersäure* von 1,5 spec. Gew. unter heftiger Entwicklung von Stickoxydgas. Winckler.

Schmilzt unter siedendem *Wasser* ohne sich zu lösen und destillirt schwierig mit Wasserdämpfen über. Winckler. Müller. Löst sich nicht in *Kalilauge* und wässrigem *Ammoniak*, nicht in verdünnter *Essigsäure*. Eisessig löst Cubebencampher beim Schütteln und sondert auf Zusatz von mehr Cubebencampher Oeltropfen aus, die erst nach dem Neutralisiren der Säure wieder erstarren. Müller.

Löst sich leicht in *Weingeist*, *Aether*, *flüchtigen* und *fetten Oelen*. Krystallisirt nach Blanchet u. Sell aus der ätherweingeistigen, nicht aus der weingeistigen Lösung.

Hydrochlor-Cubebén.

$C^{30}H^{26}Cl^{2} = C^{30}H^{24},2HCl$.

Soubeiran u. Capitaine. *J. Pharm.* 26, 75.
Camphre de cubèbe.

Das flüchtige Cubebenöl trübt sich beim Einleiten von Salzsäuregas, färbt sich dunkelrothbraun und erstarrt zur Krystallmasse, die man durch Auspressen und Umkrystallisiren aus Weingeist reinigt. Die hierbei bleibende schwarze Mutterlauge scheidet auch bei — 10° keine Krystalle mehr ab.

Lange, schiefe Säulen mit rectangulärer Grundfläche, von 0,801 spec. Gew. und 131° Siedpunct. Molecularrotation links, [α]j = 57,89°. — Geruchlos, geschmacklos.

			Soub. u. Capit.
30 C	180	64,9	64,3
26 H	26	9,3	9,3
2 Cl	71	25,8	24,7
$C^{30}H^{24}$,2HCl	277	100,0	98,3

Beim Ueberleiten der Dämpfe über glühenden Aetzkalk wird kein Oel, sondern wenig chlorfreies krystallisches Sublimat erhalten, vielleicht Naphtalin.

Löst sich in heissem *Weingeist* so reichlich, dass die Lösung beim Erkalten erstarrt.

Anhang zu Cubebén und Cubebencampher.

1. Cubebenöl.

Literatur (VII, 1195) und *Bestandtheile* (VII, 1195) vergl. oben.

Cubeben liefern 2,1 Proc., TROMMSDORFF, 7,8 Proc., WINCKLER, 10,7 Proc., STEER, 15,6 Proc. flüchtiges Oel. WIKING (*N. Br. Arch.* 39, 30).

Das Oel ist nach dem Rectificiren farblos und dickflüssig, das bei der gebrochnen Destillation zuletzt Uebergehende ist fast butterartig. Spec. Gew. 0,936 bei 6,5° WINCKLER, 0,929 SOUBEIRAN u. CAPITAINE, 0,92 ZELLER, 0,92 bis 0,936 VAN HEES (*N. Br. Arch.* 61, 18), 0,929 WILLIAMS (*Ann. Pharm.* 107, 242); bei 0° 0,924, bei 100° 0,853. AUBERGIER. — Geht meistens zwischen 250 und 260° über, aber lässt dabei und beim Rectificiren gefärbten Rückstand. SOUBEIRAN u. CAPITAINE. Riecht schwach gewürzhaft, schmeckt erwärmend nach Campher und Pfefferminze. Neutral. — Molecularrotation links, [α]j für das über Chlorcalcium getrocknete Oel = 40,16°, für dasselbe Oel, nachdem es von dem beim Destilliren sich bildenden Wasser getrennt ist (VII, 1195) = 39,4°. SOUBEIRAN u. CAPITAINE. AUBERGIER fand die Molecularrotation des zuerst übergehenden Theils zu [α]r = 30,98°, des zuletzt übergehenden, sehr dickflüssigen Products, nach Aussonderung des bei 0° sich abscheidenden Cubebencamphers = 28,28°, also weit schwächer als die des Cubebencamphers, welchen letzteren er für den alleinigen optisch wirksamen Bestandtheil zu halten geneigt ist.

Cubebenöl erwärmt sich mit *Jod*, entwickelt gelben und violetten Dampf und wird braun und dickflüssig. WINCKLER. — Es wird durch *Salpetersäure* nicht entzündet, aber erhitzt sich stark, entwickelt viel salpetrige Dämpfe und verharzt. — In viel *Vitriolöl* getropft bildet es eine rothbraune Lösung, die eine gepaarte Schwefelsäure hält. GERHARDT. (*Compt. rend.* 17, 314). Beim Erhitzen mit Vitriolöl zischt es stark und anhaltend und lässt ein farbloses Oel übergehen, das nach dem Reinigen schwaches Rotationsvermögen nach links ([α] r = 5,25) zeigt und vielleicht mit Cubebén einerlei ist. AUBERGIER. — Mit *2fach-chromsaurem Kali* und Vitriolöl färbt sich Cubebenöl grünlich. ZELLER. — Es bildet mit 16 Th. absolutem *Weingeist* ein trübes, mit 27 Th. Weingeist von 0,87 spec. Gew. ein opalisirendes Gemisch. ZELLER.

2. Cubebin.

MONHEIM. *Repert.* 44, 199.
CASSOLA. *J. Chim. méd.* 10, 685; Ausz. *Repert.* 50, 220; *N. Br. Arch.* 3, 303.
STEER. *Repert.* 61, 85; *N. Br. Arch.* 12, 197. — *Repert.* 71, 119; *N. Br. Arch.* 24, 207.
SOUBEIRAN u. CAPITAINE. *J. Pharm.* 25, 355; Ausz. *Repert.* 67, 413; *N. Br. Arch.* 19, 173; *Ann. Pharm.* 31, 190; *J. pr. Chem.* 17, 480.
SCHUCK. *N. Repert.* 1, 213.
ENGELHARDT. *N. Repert.* 3, 1.

Von MONHEIM entdeckt, von SOUBEIRAN u. CAPITAINE rein dargestellt.

Vorkommen. In den Cubeben, den nicht völlig reifen Früchten von *Piper Cubeba* (VIII, 81). Scheidet sich aus dem aetherischen Cubebenextract beim Aufbewahren. SCHUCK. ENGELHARDT.

Darstellung. Aus den durch Destilliren mit Wasser vom flüchtigen Oel befreiten, gepressten und wieder getrockneten Cubeben. Man erschöpft sie mit kochendem Weingeist, verdunstet die Auszüge zum Extract, entzieht diesem durch Behandeln mit Kalilauge die darin löslichen Stoffe, wäscht das rückbleibende Cubebin mit Wasser und reinigt es durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist. SOUBEIRAN u. CAPITAINE. Aus den genügend eingeengten weingeistigen Tincturen krystallisirt das Cubebin beim Erkalten und ist durch Umkrystallisiren mit Hülfe von Thierkohle zu reinigen. STEER.

Schuck wendet nicht vom flüchtigen Oel befreite Cubeben an, denen er ⅛ ihres Gewichts an Aezkalk zusetzt. — Monheim erschöpft vor dem Ausziehen mit Weingeist mit Aether, wobei aber Cubebin mit Hülfe des flüchtigen Oels vom Aether gelöst wird. Engelhardt. — Der im Verdrängungsapparate bereitete ätherische Auszug der Cubeben lässt bei freiwilligem Verdunsten Nadeln mit Oel und Harz vermischt anschiessen, die durch Waschen mit Kalilauge und Umkrystallisiren aus Weingeist oder aus kochender Essigsäure rein erhalten werden. Riegel (*N. Jahrb. Pharm.* 8, 96).

Die Ausbeute (vielleicht nach Alter der Cubeben wechselnd) beträgt 5,35 Proc. an rohem Cubebin, Steer, 0,18 Proc. Schuck.

Eigenschaften. Kleine, weisse Nadeln, Soubeiran u. Capitaine, seidenglänzende oder perlglänzende Blätter. Verliert bei 200° im Vacuum nicht an Gewicht und ist nicht ohne Zersetzung schmelzbar. Soubeiran u. Capitaine. Schmilzt bei 120° und erstarrt beim Erkalten zum grüngelben zähen Harz. Schuck. Geruchlos, geschmacklos, neutral.

	a.			b.		Soubeiran u. Capitaine.
20 C	120	67,41	34 C	204	68,00	66,91
10 H	10	5,62	16 H	16	5,33	5,68
6 O	48	26,97	10 O	80	26,67	27,41
$C^{20}H^{10}O^6$	178	100,00	$C^{34}H^{16}O^{10}$	300	100,00	100,00

Soubeiran u. Capitaine's Analysen stimmen nach dem Umrechnen besser nach der Formel a, als mit ihrer Formel $C^{34}H^{17}O^{10}$ überein. Kr.

Zersetzungen. Bläht sich beim *Erhitzen* auf, entwickelt weisse Nebel, verbrennt mit heller Flamme, viel Kohle lassend. — Färbt sich mit heisser *Salpetersäure* dunkelrothgelb und entwickelt Salpetergas. Schuck. — Färbt sich mit *Vitriolöl* schön blutroth, beim Erhitzen verkohlt das Gemenge. Soubeiran u. Capitaine. Schuck. — Wird durch heisse *Salzsäure* nicht verändert. Schuck.

Löst sich kaum in kaltem, sehr wenig in heissem *Wasser.* Wird durch *Alkalien* und *Erden* nicht verändert und verbindet sich nicht mit ihnen. — Löst sich in *Essigsäure*, besonders in heisser und krystallisirt beim Erkalten.

Löst sich bei 20° in 76 Th. absolutem und 140 Th. *Weingeist* von 0,85 spec. Gew., Soubeiran u. Capitaine, in 200 Th. kaltem, 10 Th. kochendem Weingeist. Schuck. — Löst sich in 26,6 Th. *Aether* von 12°, Soubeiran u. Capitaine, wenig in *Chloroform*, Schuck, aber in *flüchtigen* und *fetten Oelen.*

Lactucerin.

$$?C^{30}H^{24}O^2 = C^{30}H^{24},O^2.$$

Walz. *Ann. Pharm.* 32, 85; *Pharm. Centr.* 1840, 59. — *Jahrb. pr. Pharm.* 14, 25.
Lenoir. *Ann. Pharm.* 60, 83.
Ludwig, Thieme u. Ruickholdt. *N. Br. Arch.* 50, 1 und 129.

Lattichfett von Walz, *Lactucon* von Lenoir, *Lactucerin* von Ludwig. — Findet sich im Lactucarium, dem Milchsafte von *Lactuca virosa* (VIII, 69). Ueber andere aus Lactucarium dargestellte Stoffe vergl. unten und VIII, 69.

Darstellung. Man zieht zerschnittenes Lactucarium wiederholt mit kochendem Weingeist aus und filtrirt die Tincturen heiss. Beim Erkalten scheiden sich durch Farbstoff und Bitterstoff verunreinigte Warzen von Lactucerin aus, die man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist mit Hülfe von Thierkohle reinigt. Lenoir. Ludwig zieht das Lactucarium vor dem Ausziehen mit Weingeist mit Wasser aus und befreit das Lactucerin durch Waschen mit Wasser vom Bitterstoff. —

Der frische Milchsaft der *Lactuca virosa* scheidet beim Vermischen mit Wasser eine weisse käsige Masse aus, aus der Weingeist Lactucerin auszieht. — Trockenes Lactucarium liefert bis 53 Proc. Lactucerin. LUDWIG.

Eigenschaften. Feine, farblose, sternförmig vereinigte Säulen, die zwischen 150 und 200° zur amorphen Masse schmelzen und beim Erkalten durchsichtig amorph erstarren. Im Kohlensäurestrom grösstentheils unzersetzt flüchtig. Geruchlos, geschmacklos, neutral und ohne Wirkung auf den Organismus. LENOIR.

			LENOIR. Mittel.	LUDWIG.
30 C	180	81,81	81,00	81,08
24 H	24	10,91	11,11	11,41
2 O	16	7,28	7,89	7,51
$C^{30}H^{24}O^2$	220	100,00	100,00	100,00

Bei anderen Analysen fanden LUDWIG, THIEME und RUICKHOLT 1 bis 5 Proc. C weniger, ohne Zweifel wegen Unreinheit des Lactucerins.

Zersetzungen. Kriecht beim Erhitzen zum Theil unzersetzt an den Wänden hinauf, zersetzt sich zum Theil und liefert dabei viel Essigsäure. LENOIR. Es stösst bei der trocknen Destillation anfangs weisse Dämpfe aus, die sich zur farblosen sauren Flüssigkeit verdichten, lässt dann schwere gelbe Dämpfe und dunkles Oel übergehen, während wenig Kohle bleibt. Dabei entweicht weder Kohlensäure, noch brennbares Gas. LUDWIG. — Löst sich in *Vitriolöl* mit brauner Farbe und verkohlt beim Erhitzen. LUDWIG. — Wird durch *Chlorgas* nicht verändert. LENOIR. — Löst sich beim Erhitzen mit *Salpetersäure* von 1,25 spec. Gew. und lässt beim Verdunsten gelben, in Ammoniakwasser löslichen Rückstand, der aus dieser Lösung durch Essigsäure gefällt wird. LUDWIG.

Löst sich nicht in *Wasser*. Wird durch wässriges und weingeistiges *Kali* nicht verändert, aus seiner weingeistigen Lösung durch *Metallsalze* nicht gefällt. LENOIR.

Löst sich in *Weingeist*, *Aether*, *flüchtigen* und *fetten Oelen*. LENOIR.

Anhang zu Lactucerin.

Lactucin.

WALZ. *Ann. Pharm.* 32, 85. — *Jahrb. pr. Pharm.* 14, 25. — *N. Jahrb. Pharm.* 15, 118.
AUBERGIER. *Compt. rend.* 19, 923. *Ann. Pharm.* 44, 299.
LUDWIG. *N. Br. Arch.* 50, 1 und 129.
KROMAYER. *N. Br. Arch.* 105, 3.
LUDWIG u. KROMAYER. *N. Br. Arch.* 111, 1.

Der Bitterstoff des Lactucarium's. Findet sich auch im Milchsaft von *Lactuca altissima*. AUBERGIER. — Dem weingeistigen Extract von *Lactuca sativa* entzog PAGENSTECHER (*Ann. Pharm.* 40, 323; *Pharm. Centr.* 1841, 14) mit Weingeist von 95 Proc. weisse, bittere Krystalle von Wachsconsistenz, nicht verbindbar mit Säuren oder Alkalien, in Wasser und Weingeist nach jedem Verhältniss löslich, nicht in Aether. Von diesen Krystallen ist zweifelhaft, ob sie Lactucin waren.

Darstellung. Man übergiesst frisches deutsches Lactucarium mit $1^1/_2$ Th. heissem Wasser, presst nach viertägigem Stehen, rührt den Pressrückstand nochmals mit kaltem Wasser zum Brei an und presst wieder, wodurch Oxalsäure und Anderes in Lösung geht, und ein hauptsächlich Lactucin und Lactucerin haltender Rückstand erhalten wird. Diesen kocht man wenigstens 5 Mal mit erneuerten Mengen Wasser, so lange die Auszüge noch bitter schmecken, wo sich Lactucin löst, Lactucerin ungelöst bleibt. Die vereinigten Auszüge eingedampft, bis sie die Hälfte des angewandten Lactucariums betragen, erstarren in der Kälte zur körnigen Masse, die man von der Mutterlauge trennt, in heissem Wasser löst und mit Bleiessig versetzt. Man wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser, leitet in das Filtrat Hydrothion, filtrirt wieder und verdunstet, wo beim Erkalten und Stehen, weiter beim Einengen der Mutterlauge Lactucin krystallisirt. Reinigung durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist mit Hülfe von Thierkohle, — Aus den Mutterlaugen der körnigen Masse wird durch Entfernen der durch Bleiessig fällbaren Stoffe und des überschüssigen Bleis und durch Verdunsten noch Lactucin erhalten, bis endlich unkrystallisirbares Lactucopikrin bleibt. LUDWIG u. KROMAYER. Ausbeute $^3/_{10}$ Proc. von Lactucarium oder weniger. KROMAYER. — WALZ erschöpft zerriebenes Lactucarium mit einem warmen Gemisch von Weingeist und $^1/_{50}$ conc. Essigs, mischt viel Wasser, dann Bleiessig hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht, den er mit schwachem essigsäurehaltigem Weingeist auswäscht. Er befreit das Filtrat mit Hydrothion vom Blei, verdunstet es bei etwa 60° zur Trockne und zieht den Rückstand mit Aether aus, bei dessen Verdunsten das Lactucin krystallisirt. Dieses wird durch Auflösen in schwachem Weingeist, Verdunsten und Wiederaufnehmen mit Aether gereinigt. — Oder er zieht obigen Rückstand mit absolutem Weingeist aus, verdunstet und behandelt mit Aether, der das Lactucin aufnimmt.

LUDWIG erhält in folgender Weise Lactucin neben seiner *Lactucasäure*.

Man zerreibt 80 Gramm fein gepulvertes Lactucarium mit gleichviel verdünnter Schwefelsäure, $^1/_6$ Vitriolöl haltend, fügt 400 Gr. Weingeist von 84 Proc. hinzu, schüttelt, filtrirt, schüttelt das rothgelbe Filtrat mit zerfallenem Kalkhydrat, bis eine abfiltrirte Probe weder durch Barytwasser, noch durch oxalsaures Kali getrübt wird, entfärbt das Filtrat mit Thierkohle, destillirt den meisten Weingeist ab und verdunstet den Rückstand. Dabei scheidet sich eine braune zähe Masse aus, die man mit kaltem Wasser wäscht und mit viel Wasser zum Sieden erhitzt. Man beseitigt das sich hierbei als Harz ausscheidende Lactucerin, entfärbt die wässrige Lösung mit Thierkohle und verdunstet, wo ein Gemenge von Lactucin und Lactucasäure anschiesst, durch kochendes Wasser, aus dem ersteres in Schuppen krystallisirt, zu trennen. Beim Verdunsten der Mutterlaugen bleibt Lactucasäure als amorphe hellgelbe Masse, die bei langem Stehen krystallisch erstarrt.

Eigenschaften. Weisse, perlglänzende Schuppen, der krystall. Borsäure ähnlich, die beim Erhitzen zur farblosen Masse schmelzen. AUBERGIER. LUDWIG. Wird aus sehr wässrigem Weingeist in rhombischen Tafeln erhalten. KROMAYER. Schmeckt stark und rein bitter. Neutral.

			KROMAYER.				KROMAYER.
22 C	132	65,67	65,22	22 C	132	62,86	62,62
13 H	13	6,47	6,68	14 H	14	6,66	6,80
7 O	56	27,86	28,10	8 O	64	30,48	30,58
$C^{22}H^{12}O^6$,HO	201	100,00	100,00	$C^{22}H^{12}O^6$,2HO	210	100,00	100,00

So nach KROMAYER.

Verkohlt beim *Erhitzen* ohne zu sublimiren. AUBERGIER. — Bräunt sich mit *Vitriolöl*, WALZ, löst sich in kaltem Vitriolöl und schwärzt erhitztes. LUDWIG. Die farblose Lösung wird bei vorsichtigem Erhitzen schön kirschroth. KROMAYER. — Wird durch kalte conc. *Salzsäure* nicht verändert, löst sich in heisser und färbt sich beim Kochen rothgelb unter Abscheidung von Harz. KROMAYER. — Wird durch Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. nicht verändert,

durch solche von 1,48 spec. Gew. verharzt. WALZ. Es wird durch conc. Salpetersäure ohne Färbung gelöst. KROMAYER. — *Aetzalkalien* und *Kalkwasser* färben wässriges Lactucin weinroth, beim Erhitzen braun. KROMAYER. Lactucin verliert durch Alkalien seine Bitterkeit, die Säuren nicht wiederherstellen. AUBERGIER. — Reducirt aus *alkalischer Kupferoxydlösung* Oxydul, aus mit Natronlauge versetztem (nicht aus saurem oder ammoniakalischem) *Silbersalpeter* Metall. LUDWIG.

Lactucin wird weder durch *Jodwasser*, noch durch *essigsaures* oder *salzsaures Eisenoxyd* verändert, noch auch durch neutralen oder ammoniakalischen *Bleizucker* gefällt. LUDWIG. Es ist keine gepaarte Zuckerverbindung.

Löst sich in 60 bis 80 Th. kaltem, in weniger heissem *Wasser*. WALZ. Löst sich kaum in kaltem Wasser, in heissem Wasser weniger leicht als in *Weingeist* und nicht in *Aether*. AUBERGIER. KROMAYER. Löst sich leicht in *Essigsäure*. WALZ.

Lactucasäure. — Darstellung VII, 1200. Schmeckt stark und anhaltend bitter, nicht sauer und röthet Lackmus. Die wässrige Lösung wird durch Alkalien geröthet. Reducirt alkalische Kupferlösung, ammoniakalische Silberlösung beim Kochen, scheidet aus Bleizuckerlösung weissen, im überschüssigen Bleizucker löslichen, aus essigsaurem Eisenoxyd weissen, in Essigsäure löslichen Niederschlag. LUDWIG.

Lactucopikrin. — Darstellung VII, 1200. Das in den Mutterlaugen bleibende Lactucopikrin wird durch Aether von beigemengtem Lactucin und Lactucerin befreit. — Braune, amorphe, sehr bittere Masse, sehr schwach sauer. Löst sich leicht in Wasser und Weingeist und wird durch Bleiessig nicht gefällt. Hält 56,82 Proc. C, 6,83 H und 36,35 O, der Formel $C^{44}H^{32}O^{21}$ entsprechend, ist also durch Aufnahme von Wasser und Sauerstoff aus Lactucin entstanden. KROMAYER (*Die Bitterstoffe*, Erlangen 1861, 79).

Stammkern $C^{30}H^{26}$; *Sauerstoffkern* $C^{30}H^{12}O^{14}$.

Fraxetin.

$$C^{30}H^{12}O^{16} = C^{30}H^{12}O^{14},O^{2}.$$

SALM-HORSTMAR. *Pogg.* 100, 607; *N. Repert.* 6, 359. — *Pogg.* 107, 327; *J. pr. Chem.* 78, 365.

ROCHLEDER. *Wien. Acad. Ber.* 40, 37; *Chem. Centr.* 1860, 481; *N. Repert.* 9, 400; *J. pr. Chem.* 80, 173.

Wird aus Fraxin beim Kochen mit verdünnten Säuren, vielleicht auch bei der trocknen Destillation erhalten. SALM-HORSTMAR erhitzt 1 Gewichtsth. Fraxin mit 4 Maasstheilen verdünnter Schwefelsäure, die $1/_{8}$ ihres Volums Vitriolöl enthält, wo sich das Fraxetin nach einigen Minuten abscheidet.

Eigenschaften. Die gelblichen Krystalle des gewässerten Fraxetins (vergl. unten) gehen bei 100 bis 120° in weisses, wasserfreies Fraxetin über. ROCHLEDER. — Schmilzt bei etwa 230° ohne sich zu bräunen und erstarrt krystallisch. — Schmeckt sehr schwach herbe. Geruchlos. Reagirt in conc. heisser wässriger Lösung sauer. SALM-HORSTMAR.

	Bei 120°.		ROCHLEDER.
30 C	180	56,25	56,18
12 H	12	3,75	3,63
16 O	128	40,00	40,19
$C^{30}H^{12}O^{16}$	320	100,00	100,00

Verbindungen. — *Mit Wasser.* — *Gewässertes Fraxetin.* — Farblose (gelbliche, ROCHLEDER), durchsichtige Nadeln und farrenkrautähnliche Blättchen. Wird aus Weingeist beim Abkühlen in mikroskopischen, rectangulären, rhombischen und sechsseitigen Tafeln erhalten, bei freiwilligem Verdunsten in grösseren, wohl 2- und 2-gliedrigen Tafeln. SALM-HORSTMAR. — Verliert unter 100° 4,36 Proc. Wasser. (1½ At. = 4,05 Proc. HO). ROCHLEDER.

Löst sich in 10000 Th. kaltem, in 33 Th. kochendem *Wasser.* — Löst sich in *Vitriolöl* mit lebhaft gelber Farbe, nach dem Verdünnen mit Wasser durch Ammoniak fällbar. Löst sich in warmer *Salzsäure* mit gelber Farbe, beim Erkalten krystallisirend; in *Salpetersäure* mit dunkelvioletter Farbe, die durch granatroth, rosenroth und gelb in farblos übergeht. SALM-HORSTMAR.

Wird in wässriger Lösung durch *Ammoniak* gelb bis orange gefärbt, ebenso durch *kohlensaure Alkalien,* und braun gefällt. Die Lösung von Fraxetin in wässrigem *schwefligsaurem Ammoniak* wird durch Ammoniak gelb. — Die Hydrate der alkalischen Erden überkleiden sich in Fraxetinlösung mit rothem Ueberzug, der bei *Baryt* und *Strontian* schwarzgrün, bei *Kalk* und *Magnesia* bräunlich wird. *Kohlensaure alkalische Erden* färben Fraxetinlösung gelb und fällen dann mit grüner Farbe fluorescirenden Niederschlag, unlöslich in Wasser. — Fraxetin färbt *essigsauren Baryt* und *Strontian* gelb, beim Verdunsten grün, es fällt aus *essigsaurem Cadmium* und *Bleioxyd* citrongelbe Niederschläge. Seine Lösung mit sehr wenig *salzsaurem Eisenoxyd* vermischt, wird dunkel grünlichblau, sie scheidet mit *essigsaurem Silberoxyd* einen schwarzen Niederschlag aus, verschieden im Aussehen vom metallischen Silber. SALM-HORSTMAR.

Löst sich in *Weingeist* etwas reichlicher als in *Wasser* und etwas in warmem *Aether.* SALM-HORSTMAR.

Glucosid des Fraxetin's.

Fraxin.

$$C^{54}H^{30}O^{34} = C^{30}H^{10}O^{14},2C^{12}H^{10}O^{10}.$$

SALM-HORSTMAR. *Pogg.* 97, 637; ferner *Pogg.* 100, 607; *N. Repert.* 6, 359; Ausz. *J. pr. Chem.* 71, 250; *Chem. Centr.* 1857, 452. — *Pogg.* 107, 327; *J. pr. Chem.* 78, 365; *N. Repert.* 9, 396.

STOKES. *Chem. Soc. Qu. J.* 11, 17; *J. pr. Chem.* 79, 115; *N. Repert.* 9, 398. — *Chem. Soc. Qu. J.* 12, 126; Ausz. *Lieb. Kopp* 1859, 578.

ROCHLEDER. *Pogg.* 107, 331; *J. pr. Chem.* 78, 366. — *Wien. Acad. Ber.* 40, 37; *Chem. Centr.* 1860, 481; *N. Repert.* 9, 400.

Paviin. — L. GMELIN (*Ann. Pharm.* 34, 354) bemerkte bereits die fluorescirende Eigenschaft von Manna, die aus einer Fraxinusart gewonnen war, aber schrieb sie der Anwesenheit von Aesculin zu. — Von SALM-HORSTMAR entdeckt. — KELLER's (*Repert.* 44, 338) *Fraxinin*, aus *Fraxinus excelsior* wie Salicin aus Weidenrinde erhalten, wurde von ROCHLEDER u. SCHWARZ (*Wien. Acad. Ber.* 10, 76) und STENHOUSE (*Ann. Pharm.* 91, 295) als Mannit erkannt. — Ueber MOUCHON's *Fraxinit*, den purgirenden Stoff der Eschenblätter vergl.

Pharm. Viertelj. 3, 433. Derselbe ist nicht krystallisirbar und nicht rein erhalten.

Vorkommen. In der Rinde von *Fraxinus excelsior*, SALM-HORSTMAR, von *Aesculus Pavia* und *Hippocastanum*, sowie in der Rinde verwandter Arten derselben Genera. STOKES.

Darstellung. A. *Aus der Rinde von Aesculus Hippocastanum.* — 1. Man erschöpft Rosskastanienrinde mit Weingeist von 35° B., fällt das Filtrat mit weingeistigem Bleizucker, sammelt den Niederschlag, wäscht ihn mit Weingeist aus und zerlegt ihn unter Wasser mit Hydrothion. Man filtrirt vom Schwefelblei ab, verdunstet das Filtrat im Vacuum über Vitriolöl zur Trockne, zerreibt den Rückstand mit wenig Wasser von 0°, entfernt die dadurch entstandene Gerbsäurelösung durch rasches Abfiltriren, wäscht die rückbleibenden Krystalle mit eiskaltem Wasser und trocknet sie im Vacuum unter 100°. ROCHLEDER.

2. Man versetzt den erkalteten Absud von Rosskastanienrinde mit wässrigem Eisenoxydsalz, das man in Antheilen hinzufügt, bis die in einer Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von Ammoniak entstehenden Flocken sich rasch absetzen und die überstehende Flüssigkeit rein hellgelb gefärbt und stark fluorescirend zurücklassen. Man fällt das Ganze mit Ammoniak, filtrirt, fügt zu einem Viertel des Filtrats zur Fällung ausreichenden Bleizucker, dann wieder Essigsäure oder Salpetersäure bis zur Lösung des Niederschlages, säuert auch die übrigen ³/₄ des Filtrats an und vermischt wieder beide Flüssigkeiten. Aus der so vorbereiteten, sauren und bleizuckerhaltigen Lösung fällt Ammoniak fraxinhaltigen Niederschlag, aus dem durch Auflösen in Essigsäure und Hinstellen des Filtrats Fraxin krystallisirt erhalten wird. STOKES. Die vom Fraxin-Blei abfiltrirte Flüssigkeit hält noch Aesculin (VII, 965), welches durch Bleiessig gefällt und aus diesem Niederschlage, wie Fraxin aus Fraxin-Blei gewonnen werden kann. STOKES.

B. *Aus der Rinde von Fraxinus excelsior.* — Man fällt den Absud der im Frühjahr zur Blüthezeit des Baumes gesammelten und getrockneten Rinde mit Bleizucker, filtrirt, fällt das Filtrat mit Bleiessig, presst letzteren Niederschlag und zerlegt ihn unter Wasser mit Hydrothion. Man entfernt das Schwefelblei, verdunstet das Filtrat im Wasserbade zum Syrup, sammelt die nach 24stündigem Stehen bei Mittelwärme ausgeschiedenen Krystalle, wäscht sie mit Wasser, so lange das Abfliessende sich noch weisslich trübt, dann noch mit etwas Weingeist und reinigt durch Umkrystallisiren. SALM-HORSTMAR.

Eigenschaften. Gewässertes Fraxin bildet büschelförmig vereinigte Nadeln, aus feinen vierseitigen Säulen bestehend, glänzend weiss mit schwefelgelbem Stich. SALM-HORSTMAR. Es wird aus der heiss gesättigten Lösung in absolutem Weingeist beim Abkühlen in farblosen, dem Zinkvitriol ähnlichen Krystallen erhalten, die auch beim Trocknen nicht gelb werden. ROCHLEDER. Geruchlos. Schmeckt schwach bitter und herbe. Zeigt in stark verdünnter

wässriger oder weingeistiger Lösung, besonders bei Anwesenheit von Spuren Ammoniak oder Alkali im Tageslichte blaue oder bläulich-grüne Fluorescenz, die auf Zusatz von Säuren verschwindet. SALM-HORSTMAR. STOKES.

Das unter 110° im Vacuum getrocknete krystallisirte Fraxin hält noch 1 At. Wasser, das bei 110 bis 113° getrocknete nicht mehr. ROCHLEDER.

Unter 110°.			KAWALIER. Mittel.	Bei 110° bis 113°.			ROCHLEDER. Mittel.
54 C	324	51,02	51,12	54 C	324	51,66	51,61
31 H	31	4,89	5,07	30 H	30	4,79	4,79
35 O	280	44,89	43,81	34 O	272	43,75	43,60
$C^{54}H^{30}O^{34}$,HO	635	100,00	100,00	$C^{54}H^{30}O^{34}$	626	100,00	100,00

Nur diese Formel, nicht aber die frühere ROCHLEDER's $C^{42}H^{28}O^{27}$ [oder die von WURTZ (*Chim. pure* 1, 473) $C^{42}H^{22}O^{26}$] stimmt mit den Zuckermengen überein, die bei der Spaltung erhalten werden. ROCHLEDER.

Zersetzungen. 1. Schmilzt beim *Erhitzen* auf 320° unter Verlust von Wasser zur rothen Flüssigkeit, die beim Erkalten rissig amorph erstarrt, mit Wasser übergossen zum rehfarbenen Pulver, wohl von Fraxetin, zerfällt und sich in alkalischem Wasser mit gelbrother Farbe löst. ROCHLEDER. Bei stärkerem Erhitzen werden Geruch nach gebranntem Zucker und weisse Nebel entwickelt, die sich zu krystallischen Tröpfchen verdichten. Die Tröpfchen sind leicht löslich in Wasser und werden durch wässriges Ammoniak gelb, fluorescirend. Erhitzt man weiter, bis Kohle bleibt, so entsteht braungelber Beschlag, der mit Wasser befeuchtet in Wasser unlösliche, in Weingeist lösliche Krystalle ausscheidet. SALM-HORSTMAR. — 2. Wässriges Fraxin zerfällt beim Erwärmen mit *verdünnten Säuren* in Fraxetin und krystallisirbaren Zucker, von dem aus nicht völlig reinem (gewässertem?) Fraxin 54 Proc. erhalten werden. ROCHLEDER. $C^{54}H^{36}O^{34} + 6 HO = C^{30}H^{12}O^{16} + 2 C^{12}H^{12}O^{12}$. (Rechnung für wasserfreies Fraxin 57,2 Proc., für gewässertes 56,7 Proc. $C^{12}H^{12}O^{12}$).

Verbindungen. Löst sich in 1000 Th. *Wasser* von 14°, leicht in heissem. — Färbt sich mit *Vitriolöl*, in wässriger Lösung mit wässrigem *Ammoniak, reinen* oder *kohlensauren Alkalien* schwefelgelb, wie auch die Krystalle durch Ammoniakgas gelb werden. SALM-HORSTMAR. Färbt in wässriger Lösung *Bleizucker* und *Bleiessig* gelb ohne Fällung. Erzeugt mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung gelben Niederschlag, beim Digeriren mit Bleioxydhydrat krystallische gelbe Kügelchen. — Fällt *Eisenvitriol* nicht, aber färbt *Anderthalb-Chloreisen* anfangs grün und fällt es dann citrongelb. — Trübt *essigsaures Kupferoxyd, Brechweinstein* und *Leimlösung* nicht. SALM-HORSTMAR.

Löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem *Weingeist* und nicht in *Aether*. SALM-HORSTMAR. Löst sich leichter als Aesculin in Aether, macht denselben fluorescirend, und wird durch Wasser der ätherischen Lösung entzogen. Es wird aus der weingeistigen Lösung durch *Thierkohle* auf diese gefällt. SALM-HORSTMAR.

Stickstoffkern $C^{30}N^2H^{24}$.

Sparteïn.

$$C^{30}N^2H^{26} = C^{30}N^2H^{24},H^2.$$

E. I. MILLS. *Chem. Soc. Qu. J.* 15, 1; *Ann. Pharm.* 125, 71; *Chem. Centr.* 1862, 700.

Vergl. VI, 514. — MILLS bestätigt die Richtigkeit von STENHOUSE's Formel, die er aber verdoppelt, daher das Sparteïn nicht VI, 514, sondern hier abzuhandeln wäre. Es sei gestattet, die neueren Untersuchungen hier nachzutragen. KR.

Darstellung. Man zieht die Pflanze mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, engt ein, destillirt den Rückstand mit Natronlauge, bringt das Destillat nach dem Ansäuern mit Salzsäure zur Trockne, vermischt mit zerkleinertem Kalihydrat und destillirt das schwach angefeuchtete Gemenge, wobei unter Entweichen von Ammoniak das Spartein als Oel übergeht. Es wird durch längeres Erwärmen mit Natrium im Wasserstoffstrome (nicht nach anderen Weisen) wasserfrei erhalten und für sich rectificirt. 100 Pfd. *Spartium* liefern 22 Cubicc. Sparteïn.

Hält (wie auch STENHOUSE fand, VI, 514) 76,86 Proc. C, 11,45 H, der Formel $C^{30}N^2H^{26}$ (Rechnung VI, 514) entsprechend. MILLS.

Ist, wie aus seinem Verhalten gegen *Jodvinafer*, mit dem es Vine- und Bivinesparteïn erzeugt, hervorgeht, als tertiäres Diamin, $(C^{30}H^{26})^{VI}N^2$, zu betrachten, d, h. als eine 2 At. Ammoniak entsprechende Verbindung, in welcher der Atomcomplex $C^{30}H^{26}$ die Rolle von 6 At. Wasserstoff spielt, und welche durch Aufnahme von 1 At. C^4H^4 und 4 At. Wasser, oder von 2 At. C^4H^4 und 4 At. Wasser in Verbindungen übergeht, welche beide je 2 At. Ammoniumoxydhydrat entsprechen.

Sparteïn bildet mit *Hydriod, Hydrobrom* und *Hydrochlor* amorphe, harzartige Salze.

Jodzink-Hydriod-Sparteïn wird aus seinen Bestandtheilen in feinen Nadeln erhalten, die sich an der Luft leicht bräunen. Hält 62,39 Proc. Jod, der Formel $C^{30}N^2H^{26},2HJ,2ZnJ$ entsprechend (Rechn. 62,78 Proc. J).

Chlorzink-salzsaures Sparteïn. — Schöne, bis zu 1/2 Zoll lange Nadeln, weiss, ziemlich hart und glänzend.

Dreifachchlorgold-salzsaures Sparteïn (VI, 515) hält 32,18 Proc. Gold. $C^{30}N^2H^{26},2HCl,AuCl^3 = 32,27$ Proc. Au.

Das *Platindoppelsalz* ist nach VI, 516, I zusammengesetzt. — Das *oxalsaure Sparteïn* krystallisirt in Nadeln.

Vinesparteïn.

$$C^{34}N^2H^{30} = C^{30}N^2H^{23}(C^4H^5),H^2.$$

MILLS. *Ann. Pharm.* 125, 74.

Aethylspartein. Vergl. oben.

Erhitzt man ein Gemenge von Sparteïn, Jodvinafer und Weingeist nach gleichem Maasse eine Stunde auf 100°, so wird eine dunkle Flüssigkeit gebildet, aus der sich Krystalle scheiden. Diese

durch Waschen mit kaltem Weingeist und Umkrystallisiren aus heissem gereinigt, sind Hydriod-Vinesparteïn, aus deren wässriger Lösung Silberoxyd *wässriges Vinesparteïn* als stark alkalische Lösung herstellt.

Wässriges Vinesparteïn, mit *Jodvinafer* und Weingeist auf 100° erhitzt, bildet Bivinesparteïn, das beim Verdunsten mit Jod gemengt zurückbleibt.

Hydriod-Vinesparteïn krystallisirt in langen, strahlig geordneten Nadeln. Es ist durch kochende Kalilauge nicht zerlegbar.

			MILLS. Mittel.
34 C	204	39,38	39,30
2 N	28	5,40	
32 H	32	6,18	6,43
2 I	254	49,04	49,02
$C^{30}N^2H^{25}(C^4H^5)$,2HI.	518	100,00	

Hydriod-Vinesparteïn zerlegt sich mit *Chlorsilber* unter Bildung von Hydrochlor-Vinesparteïn, das in Nadeln krystallisirt und sich mit *Chlorzink* zum krystallisirenden Doppelsalz vereinigt. — Hydrochlor-Vinesparteïn erzeugt, wenn es mit *Zweifach-Chlorplatin* in der Kälte zusammengebracht wird, *Chlorplatin-salzsaures Vinesparteïn* als halbkrystallischen Niederschlag, der sich in Wasser, Weingeist und besonders in wässriger Salzsäure löst.

Ueber Vitriolöl.			MILLS.
$C^{34}N^2H^{32}Cl^6$	477	70,74	
2 Pt	197,4	29,26	29,07
$C^{30}N^2H^{25}(C^4H^5)$,2HCl,$2PtCl^2$	674,4	100,00	

Bivinesparteïn.

$$C^{38}N^2H^{34} = C^{30}N^2H^{22}(2C^4H^5),H^2.$$

MILLS. *Ann. Pharm.* 125, 76.

Wird wässriges Vinesparteïn mit Weingeist und Jodvinafer im verschlossenen Rohr einige Zeit auf 100° erhitzt und der Inhalt des Rohrs im Strom von Hydrothiongas verdunstet, so bleibt Hydriod-Bivinesparteïn, das aus Weingeist in kurzen Krystallen anschiesst. Aus demselben kann in der beim Vinesparteïn angegebenen Weise wässriges Bivinesparteïn, das salzsaure Salz und Chlorplatin-salzsaures Bivinesparteïn erhalten werden. Das letztere ist blassgelb, aus schwachem Weingeist in strahligen Krystallen zu erhalten, leicht löslich in Wasser und durch Aetherweingeist nur theilweis fällbar. Es hält 28,64 Proc. Platin, annähernd der Formel $C^{30}N^2H^{24}(2C^4H^5)$,2HCl,$2PtCl^2$ entsprechend. (Rechnung 28,1 Proc. Pt).

Stammkern $C^{30}H^{28}$.

Cimicinsäure.

$$C^{30}H^{28}O^4 = C^{30}H^{28},O^4.$$

CARIUS. *Ann. Pharm.* 114, 147; Ausz. *J. pr. Chem.* 81, 398; *Krit. Zeitschr.* 3, 185; *Chem. Centr.* 1860, 567.

Vorkommen. In der grauen Blattwanze, *Rhapfigaster puctipennis*, besonders in einer Blase des Hinterleibs, aus welcher die Thiere eine übelriechende Flüssigkeit ausspritzen.

Darstellung. Die durch Auffangen in starkem Weingeist getödteten Thiere werden bei mehrtägigem Liegen im offenen, mit Weingeist halbgefüllten Gefässe geruchlos und geben an diesen braunes Harz ab. Man lässt den anhängenden Weingeist verdunsten, zerdrückt die Thiere im Mörser, zieht sie mit Aether aus und verdunstet die ätherische Lösung. Aus dem zurückbleibenden, braunen, in der Kälte erstarrenden Oel wird das Barytsalz dargestellt, welches nach dem Waschen mit Wasser und verdünntem Weingeist, beim Zerlegen mit wässriger Salzsäure Cimicinsäure abscheidet. Diese wird mit warmem Wasser gewaschen, neben Chlorcalcium getrocknet, endlich filtrirt und aus Aether krystallisirt erhalten.

Eigenschaften. Farblose, sternförmig vereinigte Säulen, die bei 43°8 bis 44°2 schmelzen und beim Erstarren dieselbe Temperatur zeigen. Leichter als Wasser. — Riecht sehr schwach ranzig. Reagirt in weingeistiger Lösung sauer.

Im Wasserbade.			CARIUS. Mittel.
30 C	180	75,00	74,91
28 H	28	11,67	11,74
4 O	32	13,33	13,35
$C^{30}H^{28}O^4$	240	100,00	100,00

Der Oelsäurereihe angehörig. Ist durch gebrochene Fällung nach HEINTZ' Methode (VII, 514) nicht weiter zerlegbar.

Zersetzungen. Liefert bei der *trocknen Destillation* viel Gas und ein beim Erkalten erstarrendes Oel, das unveränderte Säure zu halten scheint. — Bildet mit *Fünffach-Chlorphosphor* Chlorcimicyl. Beim Schmelzen mit *Kalihydrat* und Destilliren des Rückstandes mit Schwefelsäure wird essigsäurehaltiges Destillat und ein Rückstand erhalten, der Oeltropfen ausscheidet.

Löst sich nicht in *Wasser*.

Die cimicinsauren *Salze* sind $C^{30}H^{27}MO^4$. Die Lösungen der alkalischen Salze schäumen wie Seifenwasser und werden durch conc. Lösungen von Kali-, Natronhydrat oder Kochsalz gefällt. Die alkalischen Salze lösen sich klar in wenig Wasser, aber werden durch viel Wasser getrübt. Die übrigen Salze sind in Wasser, Weingeist und mit Ausnahme des Bleisalzes auch in Aether unlöslich.

Cimicinsaures Kali. — Man versetzt in absolutem Weingeist gelöste Cimicinsäure mit wenig überschüssigem Kalihydrat, leitet Kohlensäure ein bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, filtrirt und verdunstet. — Amorphe, hygroskopische Masse. Schmilzt beim Erhitzen.

			CARIUS.
$C^{30}H^{27}O^4$	239	85,91	
K	39,2	14,09	14,39
$C^{30}KH^{27}O^4$	278,2	100,00	

Cimicinsaures Natron. — Wird aus der Lösung der Säure in verdünnter Natronlauge durch viel concentrirte Natronlauge in körnigen Massen abgeschieden, die man presst und in kochendem

absolutem Weingeist löst. Beim Erkalten des Filtrats scheidet sich das meiste Salz in dicken Flocken, der Rest bei weiterem Erkalten als körnige Gallerte aus. — Nach dem Trocknen weisse Seife. Luftbeständig.

Bei 100°.			CARIUS.
$C^{30}H^{27}O^4$	239	91,22	
Na	23	8,78	8,54
$C^{30}NaH^{27}O^4$	262	100,00	

Cimicinsaurer Baryt. — Wird aus dem wässrig-weingeistigen Natronsalz durch salzsauren Baryt in weissen, käsigen Flocken gefällt, die sich etwas in heissem Wasser lösen und beim Trocknen zusammenbacken.

			CARIUS. Mittel.
$C^{30}H^{27}O^4$	239	77,73	
Ba	68,6	22,27	22,06
$C^{30}BaH^{27}O^4$	307,6	100,00	

Cimicinsaurer Kalk. — Wird wie das Barytsalz erhalten und gleicht diesem.

			CARIUS. Mittel.
$C^{30}H^{27}O^4$	239	92,28	
Ca	20	7,72	7,58
$C^{30}CaH^{27}O^4$	259	100,00	

Cimicinsaures Bleioxyd. — Weisse Flocken, die zur gelblichen Masse eintrocknen, nicht ohne Zersetzung schmelzbar. — Löst sich etwas in Aether.

			CARIUS. Mittel.
$C^{30}H^{27}O^4$	239	69,75	
Pb	104	30,25	29,47
$C^{30}PbH^{27}O^4$	343	100,00	

Cimicinsaures Silberoxyd. — Weisse Flocken, nach dem Trocknen zerreiblich. Färbt sich am Lichte dunkel und unter 100° schwarz.

			CARIUS.
$C^{30}H^{27}O^4$	239	68,88	
Ag	108	31,12	31,43
$C^{30}AgH^{27}O^4$	347	100,00	

Cimicinsäure löst sich schwer in absolutem *Weingeist*, nach allen Verhältnissen in *Aether*, aus letzterem in der Kälte krystallisirend.

Cimicylvinester.

$$C^{34}H^{32}O^4 = C^4H^5O,C^{30}H^{27}O^3.$$

CARIUS. *Ann. Pharm.* 114, 154.

Cimicinsaures Aethyl. — Durch längeres Erhitzen von Chlorcimicyl mit Weingeist, Fällen der Lösung mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium.

Hellgelbes Oel, das einige Grade unter 0° nicht erstarrt. Leichter als Wasser. Riecht stärker als die Säure. — Bräunt sich bei starkem *Erhitzen*. Wird durch *weingeistiges Kali* zerlegt. — Löst sich in *Weingeist*.

			CARIUS.
34 C	204	76,12	75,91
32 H	32	11,94	11,98
4 O	32	11,94	12,11
$C^4H^5O,C^{30}H^{27}O^3$	268	100,00	100,00

Chlorkern $C^{30}ClH^{27}$.

Chlorcimicyl.

$$C^{30}ClH^{27}O^2. = C^{30}ClH^{27},O^2.$$

CARIUS. *Ann. Pharm.* 114, 154.

Cimicinsäure entwickelt in Berührung mit Fünffach-Chlorphosphor Salzsäuregas, erwärmt sich und wird zur farblosen Flüssigkeit. Diese tritt an Wasser Chlorphosphorsäure ab, während Chlorcimicyl ungelöst bleibt.

Farbloses Oel, etwa bei gleicher Temperatur wie Cimicinsäure zur nicht krystallischen Masse erstarrend. — Wird durch *Wasser* nicht merklich verändert, durch *Kalilauge* zersetzt. Bildet mit *Weingeist* Cimicylvinester.

Löst sich in *Aether*.

Verbindungen, 32 At. Kohlenstoff haltend.

Stammkern $C^{32}H^{22}$; *Sauerstoffkern* $C^{32}H^{12}O^{10}$.

Hämatoxylin.

$$C^{32}H^{14}O^{12} = C^{32}H^{12}O^{10},H^2O^2.$$

CHEVREUL. *Ann. Chim.* 82, 53 und 126; *Schw.* 8, 221 und 272.
O. L. ERDMANN. *J. pr. Chem.* 26, 193; *Ann. Pharm.* 44, 294; *Berz. Jahresber.* 23, 479.
F. LEBLANC. *Dumas Traité de chimie appl. aux arts* 8, 107.
O. HESSE. *J. pr. Chem.* 75, 218; Ausz. *Chem. Centr.* 1859, 278; *Chim. pure* 1, 191; Ausführlich und mit Zusätzen *Ann. Pharm.* 109, 332.

Hämatin, CHEVREUL. *Chryshématine*, LEBLANC. — Von CHEVREUL entdeckt, von ERDMANN rein erhalten. — PREISSER's Angaben *(Rev. scient.* 18, 43; Ausz. *J. pr. Chem.* 32, 135) fand BOLLEY *(Ann. Pharm.* 62, 129) nicht bestätigt.

Vorkommen. Im Blauholz (von *Haematoxylon campechianum*, VIII, 8). CHEVREUL. TESCHEMACHER fand es im Blauholz als krystallische Masse, SCHÜTZENBERGER u. PARAF fanden in den Tonnen, in denen Extract aufbewahrt war, lange Nadeln von Hämatoxylin. — Das von CHEVREUL (*Ann. Chim.* 66, 226) aus Fernambukholz (von *Caesalpinia echinata*) und Brasilienholz (von *Caes. vesicaria*, *Sapun* und *Crista*, VIII, 8) dargestellte *Brasilin* scheint unreines Hämatoxylin zu sein, auch verhält sich Brasilin nach SCHÜTZENBERGER u. PARAF wie Hämatoxylin beim Erhitzen mit Ammoniak. Vergl. über die Reactionen des Fernambukabsuds BONSDORFF (*Ann. Chim. Phys.* 19, 283; *Schw.* 35, 329), PLEISCHL (*Zeitschr. Phys. Math.* 10, 388).

Darstellung. Aus dem trocknen Blauholzextract des Handels. Man mengt das gepulverte Extract mit viel Sand, lässt mit 5 bis 6 Maass (wasserhaltigem, HESSE,) Aether übergossen unter öfterem Umschütteln mehrere Tage stehen, giesst die Lösung ab und behandelt den Rückstand noch einmal oder mehrmals so. Die braungelben Lösungen werden zur Wiedergewinnung des Aethers der Destillation unterworfen, bis der Rückstand syrupsdick ist, worauf man ihn in lose bedeckter Schale mit Wasser vermischt der Krystallisation überlässt. Man wäscht die Krystalle, von denen die Mutterlauge noch mehr liefert, mit kaltem Wasser und presst sie. ERDMANN. Sie werden durch Umkrystallisiren aus Wasser, das etwas schweflige Säure, LEBLANC, 2fach-schwefligsaures Ammoniak oder Natron, HESSE, hält, farblos erhalten.

Vergl. wegen Darstellung von Krystallen auch das Verhalten gegen Wasser und Alkalien. — 1 Pfund Blauholzextract liefert 1½ bis 2 Unzen Hämatoxylinkrystalle. ERDMANN.

Eigenschaften. Die wasserhaltigen Krystalle werden durch Erhitzen auf 100 bis 120° wasserfrei erhalten, wobei sie, wenn das Wasser langsam ausgetrieben wurde, nicht schmelzen. ERDMANN. LEBLANC. — Schmeckt stark süssholzartig, sehr lange anhaltend, durchaus nicht bitter und herb. ERDMANN. Rotationsvermögen der wässrigen Lösung rechts, $[\alpha]j$ etwa = 92°. HESSE.

Getrocknet.			ERDMANN. Mittel.	HESSE.
32 C	192	63,57	63,47	63,21
14 H	14	4,64	4,68	4,68
12 O	96	31,79	31,85	32,11
$C^{32}H^{14}O^{12}$	302	100,00	100,00	100,00

ERDMANN gab anfangs die Formel $C^{40}H^{17}O^{15}$, aber überzeugte sich später von der Richtigkeit der obigen von GERHARDT vorgeschlagenen. — Scheint sich zum Hämateïn wie Mannit zum Linksfruchtzucker, oder wie Weingeist zum Aldehyd zu verhalten. KR.

Amorphes Hämatoxylin. — Aus der Lösung von krystallisirtem Hämatoxylin in wässrigem unterschwefligsauren Natron scheidet sich beim Erkalten amorphes Hämatoxylin. — Aus Borax-Hämatoxylinlösung [(vergl. unten), oder aus der Lösung von Hämatoxylin in wässrigem halb-phosphorsauren Natron] scheidet concentrirtes wässriges Kochsalz (auch Chlorkalium, Salmiak, gelbes Blutlaugensalz, nicht aber phosphorsaures, kohlensaures oder schwefelsaures Natron und nicht oxalsaures Kali), das man in die Lösung eintropft, kugelige amorphe Massen, die sich nach dem Umrühren zur seidenglänzenden, fadenziehenden Masse vereinigen. Dieses amorphe Hämatoxylin löst sich leicht in kochendem Wasser oder Weingeist und scheidet sich aus diesen Lösungen beim Erkalten amorph, bei Zusatz von nur einem Tropfen Salzsäure aber in (meistens 2-fach-

gewässerten) Krystallen aus. Auch das durch 2-fach-schwefligsaures Ammoniak aus Borax-Hämatoxylinlösung gefällte amorphe Hämatoxylin löst sich beim Kochen und scheidet sich beim Erkalten amorph aus, wird es durch fortgesetztes Eintropfen von 2-fach-schwefligsaurem Ammoniak in Lösung gebracht, so schiessen bald Krystalle an. Also löst sich Hämatoxylin in obigen alkalischen Flüssigkeiten als amorphes, aber wird durch freie Säuren wieder in krystallisirtes verwandelt. Hesse.

Zersetzungen. 1. Färbt sich röthlich, wenn es in verschlossenem Glase dem *Sonnenlichte* ausgesetzt wird, ohne seine Zusammensetzung merklich zu ändern. Die Färbung erfolgt auch im Vacuum. Erdmann. — 2. Zersetzt sich beim *Erhitzen* ohne Spuren von Sublimation, viel Kohle lassend. Erdmann. — 3. Es bleibt unverändert in trocknem *Sauerstoffgas*, falls dasselbe frei von Ammoniak, Erdmann, und frei von Ozon, Schönbein, ist. Auch wässriges Hämatoxylin färbt sich in ammoniakfreiem Sauerstoffgase nicht. Erdmann.

4. Mit feuchter, stark *ozonisirter Luft* in Berührung färbt es sich bald rostbraun, wird feucht, zerfliesst zur zähen braunen Masse, die dann dünnflüssiger, heller, endlich farblos wird und freie Oxalsäure hält. So wird auch wässriges Hämatoxylin beim Durchleiten von ozonisirter Luft zerlegt. Filtrirpapier, mit ätherischer Hämatoxylinlösung getränkt, färbt sich an ozonhaltiger Luft schnell rothgelb, dann braunroth, entfärbt sich endlich und wird sauerschmeckend. Schönbein.

Auch die Färbungen, welche feuchtes oder wässriges Hämatoxylin in Berührung mit den Superoxyden des Mangan's (violett), Nickel's (violett), Blei's (gelbbraun) und mit Eisenoxydsalzen (dunkelviolett) erleidet; die rothe Färbung, welche Chromsäure, unterchlorigsaures Salz und übermangansaures Kali bewirken, sieht Schönbein als durch den von diesen Verbindungen gebundenen, negativ-activen ozonisirten Sauerstoff verursacht an. — Dagegen färbe Wasserstoffsuperoxyd oder ozonisirtes Terpenthinöl (VII, 242) bei Abwesenheit von allem Alkali wässriges Hämatoxylin nicht sogleich und beim Stehen nur schwach, auch nach Tagen sei Wasserstoffsuperoxyd neben unverändertem Hämatoxylin nachweisbar, indem der hier vorhandene positiv-active Sauerstoff Hämatoxylin nicht zu oxydiren vermöge. — Die braunrothe Färbung, welche feuchtes oder wässriges Hämatoxylin in ozonfreiem (aber ammoniakhaltigem? Kr.) Sauerstoff im Dunkeln, weit rascher aber im Lichte erleide, sei eine unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoffsuperoxyd vor sich gehende Oxydation, wenn gleich nur bei gleichzeitiger Gegenwart von Alkalien das Wasserstoffsuperoxyd nachweisbar werde. Bei dieser Oxydation, wie bei vielen verwandten Erscheinungen, werde der gemeine Sauerstoff zu positiv- und zu negativ-activem zerlegt, von dem ersterer die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds, letzterer die Oxydation des Hämatoxylins bewirke. Schönbein (*J. pr Chem.* 81, 257).

5. Löst sich in wässrigem *Ammoniak* mit anfangs rosenrother, dann schön purpurrother Farbe und krystallisirt, wenn die Lösung bei möglichstem Luftabschluss verdunstet wird, meistens unverändert, während eine dunkelrothe Mutterlauge bleibt. Der Luft ausgesetzt verschluckt die ammoniakalische Lösung rasch Sauerstoffgas, färbt sich dunkler, zuletzt schwarzroth und hält nun Hämateïn gebildet, das entweder durch Säuren gefällt werden kann, oder als Ammoniakverbindung beim Verdunsten krystallisirt. Erdmann. Bildung des Hämateïns: $C^{32}H^{14}O^{12} + 2\,O = C^{32}H^{12}O^{12} + 2\,HO$. —

Erhitzt man Hämatoxylin mit conc. Ammoniakwasser bei Luftabschluss 48 Stunden auf 100°, so wird die anfangs violette Lösung allmählich weissgelb,

aber beim Oeffnen des Rohrs rasch wieder violett, so dass das weisse Product nicht unverändert zur Analyse erhalten werden kann. Es hält Stickstoff, aber nicht als Ammoniak, ist farblos, sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Salzsäure, durch Ammoniak in weissen Flocken fällbar und löslich in Weingeist und Aether. Dieser Körper ist wohl *Hämatinamid* = $C^{32}H^{14}O^{12}$, 2 NH^3. Schützenberger u. Paraf (*Mulh. Soc. Bull.* 1861, 511).

6. Es wird durch Kochen mit ausgekochter *Kalilauge* oder mit wässrigem *kohlensauren Natron* in einem mit Wasserstoff erfüllten Raume wenig gefärbt und aus der beim Neutralisiren mit Salzsäure entstehenden rothen Flüssigkeit fast ganz wiedererhalten. Hesse. Bei abgehaltener Luft mit Kalilauge in Berührung färbt sich wässriges Hämatoxylin hell-veilchenblau, beim Hinzulassen von Sauerstoff oder beim Stehen der Lösung an der Luft dunkler, purpurroth, braungelb, endlich schmutzig-braun. Das zuletzt entstehende Product ist durch Säuren nicht fällbar, aber nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch essigsaures Kupferoxyd. Wird weingeistiges Hämatoxylin mit weingeistigem Kali der Luft ausgesetzt, so fallen schwarzblaue Flocken nieder, frei von kohlensaurem Kali. Erdmann. — Wie Aetzkali färben auch kohlensaures Kali, Barytwasser oder kohlensaurer Kalk bei Luftzutritt die Hämatoxylinlösung, Erdmann, auch 2-fach-kohlensaurer Kalk, daher die weingeistige Tinctur des frisch gefällten Campecheholzes die kleinste Menge 2-fach-kohlensauren Kalk im Wasser anzeigt. Dupasquier (*J. Chim. méd.* 22, 542).

7. Beim Einleiten von *Chlor* in wässriges Hämatoxylin wird eine gelb-braune Flüssigkeit gebildet, die beim Abdampfen dunkler wird und schwarze amorphe Häute absetzt, nicht fällbar aus der alkalischen Lösung durch Säuren. Erdmann. — 8. Wässriges Hämatoxylin wird durch sehr verdünnte *Salpetersäure* geröthet, durch concentrirte schon in der Kälte unter heftigem Aufbrausen unter Bildung von Kleesäure zerstört. Erdmann. — 9. Löst sich in kaltem *Vitriolöl* mit braungelber Farbe anfangs anscheinend unverändert; beim Stehen oder Erhitzen werden braune oder schwarze Substanzen gebildet. Erdmann. Ein Gemenge von gemeinem und Nordhäuser Vitriolöl bildet keine gepaarte Säure aus Hämatoxylin. Hesse.

10. Wässriges Hämatoxylin reducirt aus Bleioxyd beim Stehen, aus *salpetersaurem Silberoxyd* schon in der Kälte, aus *Dreifach-Chlorgold* beim Erwärmen Metall. Es färbt *Quecksilberoxyd* beim Erwärmen schwarz, reducirt *salpetersaures Quecksilberoxydul* unvollständig, *Einfach-Chlorquecksilber* und *Zweifach-Chlorplatin* nicht. Erdmann. Es reducirt *tartersaures Kupferoxyd-Kali*. Hesse. — 11. Wenig *Kali-Eisenalaun* (III, 247) scheidet aus wässrigem Hämatoxylin beim Erwärmen oder Stehen schwarzvioletten Niederschlag, der Hämateïn und Eisenoxydul oder Oxydoxydul hält und mit überschüssigem Eisenalaun tief violette Lösung bildet, die an der Luft grünlich wird. Erdmann (*J. pr. Chem.* 76, 393).

12. Wässrige *Chromsäure* löst Hämatoxylin unter heftigem Aufbrausen zur braunen Flüssigkeit. Erdmann.

Wird durch tagelanges Kochen mit conc. *Salzsäure*, durch Hinstellen mit *Hefe* bei 30° oder mit *Emulsin* bei 45° gefärbt, aber der Hauptmenge nach nicht verändert. Hesse.

Verbindungen. — *Mit Wasser.* — Hämatoxylin wird aus seinen Lösungen als (amorphes oder als) zweifach- oder sechsfach-gewässertes erhalten.

A. *Mit 2 At. Wasser.* — Scheidet sich aus kochend gesättigten wässrigen Lösungen, wenn diese in verschlossener Flasche erkalten, erst längere Zeit nach vollständigem Erkalten in hellgelben, harten, körnigen Krusten aus, die leichter als die 6-fach-gewässerten Krystalle im zerstreuten Lichte fleischfarben, im Sonnenlichte in wenigen Minuten roth werden. ERDMANN. Die in salzhaltigen Hämatoxylinlösungen anschiessenden 6-fach-gewässerten Krystalle bilden sich zuweilen unter der Flüssigkeit zu 2-fach-gewässerten um. HESSE. Zweigliedrig. Ein Tetraëder a (Fig. 72), dessen horizontale Kanten durch die Endfläche p (Fig. 63) abgestumpft sind, dazu noch das horizontale Prisma y. Flächen mit Ausnahme von p stark gekrümmt. NAUMANN (*J. pr. Chem.* 75, 220).

Lufttrocken oder über Vitriolöl.			ERDMANN. Mittel.	LEBLANC.
32 C	192	60,00	59,71	60,00
16 H	16	5,00	5,02	4,90
14 O	112	35,00	35,26	35,10
$C^{32}H^{14}O^{12}$,2Aq.	320	100,00	100,00	100,00

			ERDMANN.	LEBLANC.	HESSE.
$C^{32}H^{14}O^{12}$	302	94,38			
2 HO	18	5,62	6,25	5,6	5,61
$C^{32}H^{14}O^{12}$,2Aq	320	100,00			

B. *Mit 6 At. Wasser.* — Farblose oder blendend-weisse Krystalle. HESSE. Durchsichtige, stark glänzende, blass-strohgelbe bis honiggelbe Säulen, ERDMANN, des viergliedrigen Systems. Fig. 29 mit *a* von Fig. 27. e : e = 124°. KOPP. RAMMELSBERG beobachtete dieselben Krystalle ohne *a*, aber mit p (Fig. 30). Von e herrscht eine Fläche gewöhnlich sehr vor. e : e = 123° 25′ ungefähr; e : q = 118° 6′, e : p = 131° 30′. RAMMELSBERG. Vergl. auch TESCHEMACHER und C. WOLFF (*J. pr. Chem.* 26, 195). — Zum weissen oder blassgelben Pulver zerreiblich. — Die Krystalle werden in schlecht verschlossenen Gefässen trübe (wohl durch Umbildung in 2-fach-gewässertes Hämatoxylin), sie verwittern an trockner Luft oder im Vacuum; rasch auf 100° erhitzt, schmelzen sie im Krystallwasser zur röthlichen Masse und verlieren alles Wasser (die letzten Theile langsam) bei 100 bis 120°. ERDMANN.

	Krystalle.		ERDMANN.
32 C	192	53,93	53,78
20 H	20	5,62	5,78
18 O	144	40,45	40,44
$C^{32}H^{14}O^{12}$,6Aq	356	100,00	100,00

			ERDMANN. Mittel.	LEBLANC.	HESSE.
$C^{32}H^{14}O^{12}$	302	84,83			
6 HO	54	15,17	16,32	15,00	15,30
$C^{32}H^{14}O^{12}$,6Aq.	356	100,00			

C. *Wässrige Lösung.* — Hämatoxylin löst sich in kaltem Wasser langsam und in kleiner Menge, sehr reichlich in kochendem. ERDMANN.

Borax und Hämatoxylin. — Hämatoxylin löst sich in kalt gesättigtem wässrigen Borax reichlicher als in Wasser; in der Wärme wird so viel gelöst, dass ein Syrup entsteht. Durch Abdampfen werden keine Krystalle erhalten. Dabei verliert die Boraxlösung ihre alkalische Reaction, wird bläulich fluorescirend und ist durch absoluten Weingeist oder Aetherweingeist nicht mehr fällbar; sie dreht den polarisirten Lichtstrahl bald stark nach Rechts, bald gar nicht oder sehr schwach nach Links. — Beim Eintropfen von Säuren erstarrt die Borax-Hämatoxylinlösung unter heftiger Bewegung in 10 bis 20 Secunden zum dichten Krystallbrei, beim Eintropfen von einigen Salzlösungen scheidet sie amorphes Hämatoxylin (vergl. oben) ab. HESSE.

Wässriges *halb-phosphorsaures Natron* löst viel Hämatoxylin, ohne seine alkalische Reaction zu verlieren. HESSE. — Löst sich schwierig in *Kochsalzlösung*, leichter in wässrigem *salzsauren Baryt*, ohne einen Niederschlag zu erzeugen. HESSE. Nach ERDMANN färbt salzsaurer Baryt sich roth und erzeugt nach einiger Zeit rothen Niederschlag.

Barytwasser fällt aus luftfreiem wässrigem Hämatoxylin weissen oder blassblauen Niederschlag, der an der Luft dunkelblau, später braunroth wird. ERDMANN. — *Alaunlösung* erzeugt keine Fällung, auch wenn sie in nur kleiner Menge zugesetzt wird, aber färbt die Lösung hellroth. ERDMANN. Aus wässrigem Hämatoxylin, das mit überschüssiger Natronlauge versetzt ist, scheidet Alaunerde-Natron reichlichen, in Natronlauge unlöslichen Niederschlag. PLESSY (*Dingl.* 143, 158).

Wird durch *Bleizucker* und *Bleiessig* rein weiss gefällt, der Niederschlag färbt sich an der Luft rasch blau. ERDMANN. — Wird durch *Einfach-Chlorzinn* rosenroth gefällt. — Bildet mit *schwefelsaurem* und *essigsaurem Kupferoxyd* schmutzig grünlich-graue Niederschläge, die sich schnell dunkelblau färben und getrocknet bronzefarben, metallglänzend erscheinen. ERDMANN.

Hämatoxylin löst sich in *Weingeist* leichter als in *Aether*. Es krystallisirt beim Verdunsten der ätherischen Lösung nur bei Gegenwart von Wasser. — Es erzeugt mit *Hausenblaselösung* schwache weissliche Fällung, die beim Erhitzen verschwindet, beim Erkalten wieder erscheint. ERDMANN.

Hämateïn.

$$C^{32}H^{12}O^{12} = C^{32}H^{12}O^{10},O^2.$$

O. L. ERDMANN. *J. pr. Chem.* 26, 205; 76, 394.
O. HESSE. *Ann. Pharm.* 109, 337,

Bildung. VII, 1211.

Darstellung. Man übergiesst 20 Gr. Hämatoxylin in einer Porcellanschale unter Umrühren mit so viel Ammoniak, als zum Lösen nothwendig ist, wobei man, so lange noch überschüssiges Hämatoxylin vorhanden, die Lösung durch Erwärmen unterstützen kann.

Man lässt die Lösung unter öfterem Umrühren und zeitweiligem Zusatz von nicht zu viel Ammoniak, doch so dass sie immer danach riecht, an der Luft stehen, bis sie nach einigen Tagen dunkel-kirschroth geworden ist und mit Essigsäure Hämateïn als rostfarbenen Niederschlag ausscheidet. Sich selbst überlassen, setzt sie bald körnige Krystalle von Hämateïn-Ammoniak ab, die man durch schnelles Abfiltriren, Auswaschen mit etwas kaltem Wasser und Auspressen zwischen Papier von der Mutterlauge trennt und an der Luft trocknet. Aus den Mutterlaugen kann durch freiwilliges Verdunsten unter Zusatz von Ammoniak noch Hämateïn-Ammoniak erhalten werden; für sich der Verdunstung überlassen trocknet sie zur schwarzgrünen Masse ein, die Hämateïn mit nur wenig Ammoniak hält. ERDMANN. HESSE löst 10 Gr. Hämatoxylin in warmem wässrigen Ammoniak, aber in weniger als zur Bildung von Hämateïn-Ammoniak erforderlich, filtrirt in eine flache Schale und lässt unter öfterem Zusatz von etwas Ammoniak 2 bis 3 Tage stehen. Bei längerem Stehen scheiden sich amorphe Substanzen auf den zuerst gebildeten Krystallen ab.

Aus Hämateïn-Ammoniak wird Hämateïn entweder durch Zerlegen mit Essigsäure, Auflösen des Niederschlages in kochendem Wasser und Einengen der Lösung, wobei es sich in Blättchen ausscheidet, oder durch Erhitzen auf 120° erhalten. ERDMANN. Man erhält erst beim Erhitzen von Hämateïn-Ammoniak auf 130° ein constantes Gewicht und einen ammoniakfreien Rückstand. HESSE.

Eigenschaften. HESSE's Hämateïn bildet ein schwarz-violettes Pulver mit grünlichem Schimmer, sehr hygroskopisch. — ERDMANN's Hämateïn, dem HESSE's gegenüber als Hydrat zu betrachten, ist, wenn es aus der ammoniakalischen Lösung mit Essigsäure gefällt und getrocknet wurde, dunkelgrün, metallglänzend, zum reinhellrothen Pulver zerreiblich. Aus der wässrigen Lösung scheidet es sich beim Verdunsten in schmutzig-grünen, metallglänzenden Blättchen, beim Erkalten der sehr weit eingeengten Lösung in Krystallkörnern oder als rothbraune Gallerte, in der das Mikroskop röthliche Schuppen erkennen lässt.

	Bei 130°.		HESSE.		Bei 100 bis 120°.		ERDMANN. Mittel.
32 C	192	68,08	67,66	32 C	192	64,00	62,65
10 H	10	3,54	3,50	12 H	12	4,00	4,16
10 O	80	28,38	28,84	12 O	96	32,00	33,19
$C^{32}H^{10}O^{10}$	282	100,00	100,00	$C^{32}H^{12}O^{12}$	300	100,00	100,00

ERDMANN untersuchte aus Wasser krystallisirtes, durch Essigsäure gefälltes und durch Erhitzen von Hämateïn-Ammoniak erhaltenes Hämateïn mit fast gleichen Resultaten. HESSE's Formel stützt sich auf den Gewichtsverlust, den Hämateïn-Ammoniak beim Erhitzen erleidet.

Zersetzungen. Gibt beim *Glühen* voluminöse Kohle. — Löst sich in *Salpetersäure* mit purpurrother Farbe, die bald in Gelb übergeht. — Die Lösungen in wässrigem *Ammoniak* und *Kali* färben sich an der Luft braun. — Hämateïn-Ammoniak reducirt aus *Silbersalpeter* sogleich Metall, langsamer aus *salpetersaurem Quecksilberoxydul*. — Beim Zusammenbringen mit *Zink* und wässriger *Salzsäure* löst sich Hämateïn mit hell-gelbbrauner Farbe und scheidet beim Filtriren wenig violetten, zinkhaltigen Niederschlag ab; die Lösung gibt mit Al-

kalien reichlichen weissen oder blassvioletten Niederschlag, nicht mehr den braun-violetten der Hämateïnlösungen, und scheint daher kein Hämateïn, sondern vielleicht Hämatoxylin zu enthalten. — *Hydrothion* oder *Hydrothion-Ammoniak* vermag es nicht zu Hämatoxylin zu reduciren. ERDMANN.

Verbindungen. — Hämateïn löst sich langsam in kaltem, leichter mit gelbbrauner Farbe in kochendem *Wasser.* — Löst sich in verdünnter *Salzsäure* und *Schwefelsäure* mit rother Farbe, die durch Wasser gelb wird, in *Vitriolöl* mit brauner Farbe, durch Wasser fällbar, in *Essigsäure* weniger reichlich als in Mineralsäuren. — Seine wässrige Lösung wird beim Einleiten von *Hydrothion* heller, aber färbt sich wieder beim Verdunsten des Hydrothions und lässt beim Eintrocknen unverändertes Hämateïn zurück. ERDMANN.

Hämateïn-Ammoniak. — Hämateïn löst sich in Ammoniak mit prächtig purpurrother Farbe. — Darstell. vergl. oben. Violettschwarzes, körniges Pulver, aus mikroskopischen, durchsichtigen, violetten, vierseitigen Säulen gebildet. Im trocknen Zustande über Vitriolöl und im Vacuum unveränderlich, aber verliert im feuchten Zustande leicht Ammoniak, das vollständig beim Erhitzen fortgeht. — Löst sich in Wasser mit dunkler Purpurfarbe, in Weingeist mit braunrother Farbe, die durch Wasser purpurroth wird. Die Lösungen lassen beim Verdunsten Ammoniak entweichen. ERDMANN.

a. Die von ERDMANN untersuchte Verbindung scheint Halb-Hämateïn-Ammoniak zu sein. HESSE.

			ERDMANN. Mittel.
32 C	192	57,49	56,26
2 N	28	8,38	6,82
18 H	18	5,39	5,17
12 O	96	28,74	31,75
$C^{32}H^{12}O^{12},2NH^3$	334	100,00	100,00

b. Die Krystalle halten wechselnde Mengen von Wasser zurück, je nachdem sie eine oder mehrere Stunden über Vitriolöl getrocknet, oder nur zwischen Papier gepresst waren. Eine Stunde zwischen Papier über Vitriolöl getrocknet, zeigten sie die Zusammensetzung $C^{32}H^9(NH^4)O^{10},8HO$ und verloren bei 130° 19,78 Proc. Wasser, nach Abzug des zugleich entweichenden Ammoniak's (Rechnung = 19,41 Proc. HO). Die gleiche Zusammensetzung zeigen auch die in anderer Weise getrockneten Krystalle, wenn man den Mehr- oder Mindergehalt an Wasser berücksichtigt. HESSE.

			HESSE.
32 C	192	51,75	51,68
N	14	3,77	3,76
21 H	21	5,66	5,89
18 O	144	38,82	38,67
$C^{32}H^9(NH^4)O^{10},8HO$	371	100,00	100,00

Wässriges Hämateïn-Ammoniak wird durch Kochsalz, Salmiak oder Chlorkalium amorph gefällt. Es erzeugt mit 2fach-schwefligsaurem Ammoniak Gallerte, die sich beim Kochen mit gelber Farbe klar löst. Durch unterschwefligsaures Natron wird es nicht verändert. HESSE.

Hämateïn löst sich in *Kalilauge* mit blauer, an der Luft in roth und braun übergehender Farbe. ERDMANN.

Wässriges Hämateïn-Ammoniak fällt aus *salzsaurem Baryt* dunkelpurpurrothen Niederschlag, der sich an der Luft schmutzigbraun färbt. — Es färbt sich mit überschüssiger *Alaunlösung* dunkel-rothviolett ohne Fällung; mit wenig Alaun bis zur röthlichen Färbung versetzt und erwärmt scheidet es tiefvioletten Niederschlag ab. ERDMANN. — Es fällt aus *salpetersaurem Wismuthoxyd*, *schwefelsaurem Zinkoxyd* und *Einfach-Chlorzinn* violette Niederschläge. ERDMANN.

Hämateïn-Bleioxyd. — Wässriges Hämateïn-Ammoniak erzeugt mit Bleizucker dunkelbraunen Niederschlag, während bei jeder Art der Fällung die Flüssigkeit sauer wird. Der Niederschlag erleidet beim Auswaschen einige Zersetzung, wobei sich das Waschwasser bräunt, er hält nach kurzem Auswaschen (a) 50,78, nach längerem Auswaschen zwischen 43,6 und 51 Proc. wechselnde Mengen Bleioxyd. ERDMANN.

				ERDMANN.		
				a.	b.	c.
32 C	38,6	32 C	31,5	31,4	36,1	35,7
9 H	1,8	9 H	1,5	1,8	1,9	2,0
9 O	14,5	9 O	11,8	16,0	18,4	15,6
2 PbO	45,1	3 PbO	55,2	50,8	43,6	46,7
$C^{32}H^9PbO^{10},PbO$	100,0	$C^{32}H^9PbO^{10},2PbO$	100,0	100,0	100,0	100,0

Wässriges Hämateïn-Ammoniak erzeugt mit *salzsaurem Eisenoxydul* violetten, mit *Kali-Eisenalaun* schwarzen Niederschlag. ERDMANN.

Hämateïn löst sich in *Weingeist* mit rothbrauner Farbe, wenig mit bernsteingelber Farbe in *Aether*. ERDMANN.

Stammkern $C^{32}H^{24}$; *Sauerstoffkern* $C^{32}H^{14}O^{10}$.

Betaorsellsäure.

$$C^{32}H^{14}O^{14} = C^{32}H^{14}O^{10},O^4;\ \text{richtiger}\ C^{16}H^7O^7,C^{16}H^7O^7?$$

STENHOUSE. *Phil. Trans.* 1848, 69; *Ann. Pharm.* 68, 66.

β-Orsellic acid.

Findet sich in der *Roccella tinctoria* vom Cap und wird aus derselben durch Kalkmilch und Wasser in derselben Weise, aber zugleich mit Roccellinin ausgezogen, wie Lecanorsäure aus der *Rocc. tinctoria* von Südamerika. (VI, 294, 3). Der im Kalkauszuge durch Salzsäure erzeugte Niederschlag ist ein Gemisch von Betaorsellsäure und Roccellinin; wird er wiederholt mit Wasser ausgekocht, so bleibt das Roccellinin ungelöst, während die Betaorsellsäure aus dem Filtrat krystallisirt.

Die Säure gleicht der Lecanorsäure und verhält sich wie diese gegen *Chlorkalk*, *Ammoniak*, *Baryt* und *Kalk*. — Sie hält bei 100° im Mittel 60,14 Proc. C, 5,16 H und 34,70 O, ist also im freien Zustande ganz wie Lecanorsäure (VI, 292) und im Barytsalz (49,46 Proc. C, 4,12 H, 18,52 BaO) dem lecanorsauren Baryt ähnlich zusammengesetzt. Wie diese Säure bildet sie beim Kochen

mit Weingeist Orsellinvinester (VI, 290), aber erzeugt mit Bleizucker schwachen Niederschlag, während Lecanorsäure Bleizucker nicht fällt. — Hiernach giebt STENHOUSE der Betaorsellsäure die Formel $C^{34}H^{17}O^{15}$; STRECKER's Formel (*Ann. Pharm.* 68, 110) $C^{34}H^{16}O^{15}$ hält 1 At. Wasserstoff weniger, er vermuthet im Rocellinin ein neben Orsellinsäure (nach der Gleichung $C^{34}H^{16}O^{15} = C^{16}H^{8}O^{8} + C^{18}H^{8}O^{7}$) auftretendes Zersetzungsproduct der Betaorsellsäure. Dagegen halten SCHUNCK (*Phil. Mag. J.* 33, 256) und GERHARDT (*Compt. chim.* 1849, 127; *Traité* 3, 797) Betaorsellsäure für einerlei mit Lecanorsäure (VI, 293), welche Ansicht bis auf Weiteres als die wahrscheinlichste erscheint. KR.

Gyrophorsäure.

$$?C^{32}H^{14}O^{14} = C^{16}H^{7}O^{7},C^{16}H^{7}O^{7}.$$

STENHOUSE. *Ann. Pharm.* 70, 218; *Phil. Trans.* 1849, 393.

Wird aus *Gyrophora pustulata* und *Lecanora tartarea* von Norwegen wie Lecanorsäure aus *Roccella tinctoria* (VI, 294,3) erhalten.

Farblose, kleine, weiche Krystalle ohne Geruch und Geschmack. Röthet Lackmus nicht, die Lösungen werden durch Spuren Kali oder Ammoniak alkalisch reagirend.

	a.		b.	STENHOUSE.		
32 C	60,37	34 C	61,44	60,81	61,16	61,12
14 H	4,40	16 H	4,82	4,90	5,20	5,00
14 O	35,23	14 O	33,74	34,29	33,64	33,88
$C^{32}H^{14}O^{14}$	100,00	$C^{34}H^{16}O^{14}$	100,00	100,00	100,00	100,00

a ist die Formel der Lecanorsäure, b die der Evernsäure, GERHARDT (*Traité* 3, 808) ist geneigt die Gyrophorsäure für einerlei mit einer dieser Säuren zu halten. STENHOUSE hält sie für eigenthümlich und giebt ihr die Formel $C^{36}H^{18}O^{15}$.

Wird durch Kochen mit *Kali* oder *Barytwasser* in kohlensaures Salz und Orcin verwandelt. Durch Kochen mit sehr wenig Kalilauge entsteht eine intermediäre Säure, die deutlich sauer und in Wasser löslich ist, auch verschieden von Gyrophorsäure krystallisirt. — Röthet sich mit *Chlorkalk*, die rothe Farbe verschwindet weniger schnell als bei Lecanorsäure. — Verwandelt sich mit überschüssigem *Ammoniak* an der Luft langsam in einen purpurrothen Farbstoff. — Bei mehrstündigem Kochen von Gyrophorsäure mit starkem *Weingeist* wird neben etwas Orcin und Harz ein Vinester erhalten, welcher dem Orsellinvinester (VI, 290) gleicht und wie dieser zusammengesetzt ist (Mittel 61,32 Proc. C, 6,25 H und 32,43 O). Mit *Holzgeist* ensteht der entsprechende Formester.

Gyrophorsäure löst sich selbst in kochendem *Wasser* kaum. — Sie löst sich kaum in überschüssigem kaltem *Ammoniakwasser*, aus der weingeistigen Lösung wird sie durch Ammoniak gefällt, ohne davon aufzunehmen. — Sie löst sich leicht in überschüssigem *Barytwasser* und wird durch Säuren unverändert gefällt. Durch Einleiten von Kohlensäure, Auskochen des Niederschlages mit Weingeist (wie beim lecanorsauren Baryt, VI, 295) wird ein in kleinen

Krystallen anschiessendes, in kaltem Weingeist unlösliches Barytsalz erhalten, doch ist die hieraus geschiedene Säure von Gyrophorsäure in Zusammensetzung und Löslichkeit verschieden.

Weingeistige Gyrophorsäure fällt weingeistigen *Bleizucker* nicht, aus Bleiessig fällt sie gallertartigen Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung.

Die Säure löst sich schwer in *Aether*, auch in kochendem *Weingeist* viel weniger als Lecanorsäure.

Anhang zu Betaorsellsäure und Gyrophorsäure.

1. Roccellinin.

? $C^{36}H^{16}O^{14}$.

STENHOUSE. *Ann. Pharm.* 68, 69; *Phil. Trans.* 1848, 71.

Findet sich in der *Roccella tinctoria* vom Cap der guten Hoffnung neben Betaorsellsäure (VII, 1217).

Der mit Kalkwasser bereitete Auszug der Flechten lässt auf Zusatz von Salzsäure ein Gemenge von Betaorsellsäure und Roccellinin fallen, das man nach dem Auswaschen und Trocknen anhaltend mit Weingeist kocht, wodurch die Lecanorsäure in Orsellinvinester verwandelt wird. Man verdampft zur Trockne, entzieht dem Rückstande mit kochendem Wasser den Vinester und reinigt das zurückgebliebene Roccellinin durch Umkrystallisiren aus viel starkem Weingeist.

Feine haarförmige, seidenglänzende Krystalle.

			STENHOUSE. Mittel.
36 C	216	62,79	62,58
16 H	16	4,65	4,82
14 O	112	32,56	32,60
$C^{36}H^{16}O^{14}$	344	100,00	100,00

So nach STRECKER (*Ann. Pharm.* 68, 110), welcher im Roccellinin ein Zersetzungsproduct der Betaorsellsäure vermuthet. STENHOUSE giebt die Formel $C^{38}H^{17}O^{15}$. Vergl. VII, 1218.

Färbt sich mit *Chlorkalklösung* dauerhaft grüngelb. — Im Wasser vertheiltes Roccellinin färbt sich beim Durchleiten von *Chlorgas* gelblich, ohne Chlor aufzunehmen oder sich sonst zu verändern. — Zersetzt sich nicht beim Kochen mit *Kali* oder *Barytwasser* und bildet keinen kohlensauren Baryt. — Wird erst durch heisse *Salpetersäure* unter Bildung von Oxalsäure zersetzt.

Löst sich nicht in kaltem und heissem *Wasser*. — Löst sich leicht in wässrigem *Ammoniak* und bleibt beim Verdunsten ammoniakfrei zurück. Löst sich leicht in *Kali*- und *Natronlauge*. Bildet beim Kochen mit kohlensaurem *Baryt* ein krystallisirbares Salz von je nach der Concentration der Lösung veränderlicher Zusammensetzung. — Fällt *Bleizucker*, *Bleiessig* und *ammoniakalisches salpetersaures Silberoxyd* nicht.

Löst sich sehr wenig in kaltem *Weingeist* und *Aether* und braucht auch von kochendem Weingeist viel zur Lösung. Beim Kochen mit Weingeist, der mit Salzsäuregas gesättigt ist, bildet sich kein Ester.

2. Ceratophyllin.

O. Hesse. *Ann. Pharm.* 119, 365.

Vorkommen. In der *Parmelia physodes.* Vergl. VII, 525.

Darstellung. Man übergiesst die mit kaltem Wasser gewaschene Flechte mit Kalkwasser, lässt nicht über 15 Stunden stehen und fällt die schwach gelbliche Lösung mit Salzsäure. Aus dem mit kaltem Wasser gewaschenen Niederschlage wird das Ceratophyllin gewonnen. — Hierzu giebt Hesse folgendes Verfahren an, welches, wie es scheint, nicht mit den Löslichkeitsverhältnissen des Ceratophyllins vereinbar ist. Der an der Luft getrocknete Niederschlag sei durch Auskochen mit Weingeist von 75 Proc. von unkrystallischen Substanzen zu befreien und der ungelöst gebliebene Rückstand mit conc. Sodalösung auszukochen, wo sich beim Erkalten Ceratophyllin ausscheide. — Wird die Flechte mit Kalkmilch statt des Kalkwassers ausgezogen, so fällt Salzsäure die Lösung nicht.

Eigenschaften. Dünne weisse Säulen, die bei 147° (corrigirt) zur farblosen Flüssigkeit schmelzen, bei 136 bis 138° krystallisch erstarren und sich beim Schmelzpunct in farblosen, sehr dünnen Blättchen sublimiren. Schmeckt anfangs auf der Zunge schwach kratzend, später stärker kratzend im Schlunde und brennend auf der Zunge.

Löst sich leichter in heissem als in kaltem *Wasser*, in kaltem *Vitriolöl* ohne Veränderung, aber wird beim Erwärmen verkohlt. Löst sich in verdünnter *Salpetersäure*, in wässrigem *Ammoniak*, *Kali* und *Kalkwasser*. Aus der ammoniakalischen Lösung scheidet Salzsäure das Ceratophyllin in Krystallen. Erzeugt in weingeistiger Lösung mit *Chlorkalk* blutrothe, bei Ueberschuss von *Chlorkalk* verschwindende, mit wenig *salzsaurem Eisenoxyd* purpurviolette Färbung. Fällt weingeistigen *Bleizucker* und *Silbersalpeter* nicht.

Löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

3. Variolarin.

Robiquet. *Ann. Chim. Phys.* 42, 236.

Vorkommen. In der *Variolaria dealbata.*

Wird die Flechte nach VI, 274, 1 mit kochendem Weingeist erschöpft, das Extract mit Wasser vom Orcin befreit und hierauf mit Aether behandelt, so lässt derselbe beim Verdunsten krystallischen Rückstand, den man durch Waschen mit kaltem Weingeist von Weichharz befreit und in kochendem Weingeist löst. Beim Erkalten werden lange, weisse Nadeln von Variolarin erhalten. — Schmilzt bei mässiger Wärme zum Harz, das zur blättrig-krystallischen Masse erstarrt. Kocht bei starkem *Erhitzen*, lässt farbloses, stark riechendes flüchtiges Oel übergehen, dann sublimirt ein Theil unzersetzt in weissen Nadeln.

Variolarin färbt sich weder mit *Alkalien* noch mit *Säuren*. Es löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Nachtrag zu Band VI, 682.

Parellsäure.

$$C^{18}H^{6}O^{8} = C^{18}H^{6}O^{4},O^{4}.$$

Ed. Schunck. *Ann. Pharm.* 54, 257 und 274; Vorläuf. Notiz *Ann. Pharm.* 41, 161.

Parellin. — Wird zuweilen bei Darstellung von Lecanorsäure (VI, 293) aus *Lecanora Parella* erhalten.

Aus dem nach VI, 292 erhaltenen Gemenge von Lecanorsäure und Parellsäure fällt Barytwasser unlöslichen parellsauren Baryt, aus dem man durch Zerlegen mit Salzsäure die Parellsäure scheidet. Reinigung durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Weingeist. — Hat man die Flechte mit kochendem Weingeist ausgezogen, so kann durch längeres Kochen der Löcung die aufgenommene Lecanorsäure in Orsellinvinester (VI, 290) umgewandelt werden. Dampft man hierauf zur Trockne ein und entzieht dem Rückstande durch kochendes Wasser den Vinester, so bleibt die Parellsäure ungelöst.

Eigenschaften. Die in wasserhaltigen Krystallen anschiessende Parellsäure wird durch Erhitzen auf 100° wasserfrei erhalten. — Schmeckt erst beim Kauen oder in weingeistiger Lösung bitter. Die weingeistige Lösung röthet Lackmus.

	Getrocknet.		Schunck.	
18 C	108	60,67	59,85	61,00
6 H	6	3,37	3,37	3,42
8 O	64	35,96	36,78	35,58
$C^{18}H^6O^8$	178	100,00	100,00	100,00

So nach Gerhardt (*Traité* 3, 804), nach Schunck $C^{21}H^7O^9$. — Ist nach Gerhardt vielleicht ein Zersetzungsproduct der Lecanorsäure, nach der Gleichung $C^{32}H^{14}O^{14} = C^{18}H^6O^8 + C^{14}H^6O^4 + 2HO$ neben Orcin auftretend.

Zersetzungen. 1. Schmilzt beim *Erhitzen* im Röhrchen und liefert öliges, beim Erkalten oft krystallisch erstarrendes Destillat, in dem sich Nadeln bilden. — 2. Schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech, schwillt auf, bräunt sich und verbrennt ohne Rückstand. — 3. Zersetzt sich langsam beim Kochen mit *Wasser*, die gelbe Lösung lässt beim Abdampfen gelbe, amorphe, bittere Substanz. — 4. Entwickelt beim Erhitzen mit *Salpetersäure* rothe Dämpfe und wird zu Oxalsäure. — 5. Die Lösung in *Ammoniak* färbt sich beim Kochen gelb, an der Luft braun und lässt beim Abdampfen braunen sauren Firniss, aus dessen wässriger Lösung Bleizucker, salzsaures Eisenoxyd oder Schwefelsäure braune oder graue Niederschläge fällen. — 6. Zerfällt beim Kochen mit überschüssiger *Kalilauge*, mit *Kalk-* oder *Barytwasser*. Bei Anwendung von Barytwasser löst sich das anfangs am Boden liegende Barytsalz, ohne beim Erkalten niederzufallen, auch fällen Säuren dann keine oder nur Spuren Parellsäure, sondern scheiden erst nach Stunden kleine glänzende Krystalle aus, die in kochendem Wasser schmelzen, sich dann lösen und nicht wieder krystallisiren. Diese Krystalle werden aus ihrer leicht erfolgenden Lösung in kaltem Weingeist beim Verdunsten wieder erhalten, beim Kochen ihrer Lösung in Barytwasser bilden sie kohlensauren Baryt. — Kocht man Parellsäure nach erfolgter Auflösung noch anhaltend mit Barytwasser, so färbt sich die Lösung gelb, scheidet kohlensauren Baryt aus, worauf dann nach Abscheidung des Baryts keine Krystalle, sondern ein braunes bitteres Extract erhalten wird. — 7. *Dreifach-Chlorgold* wird durch wässrige Parellsäure nicht verändert, durch Kochen mit alkalischer Säure langsamer als durch Lecanorsäure reducirt.

Verbindungen. — *Mit Wasser.* — A. *Nadeln.* Schuncks *einfach-gewässerte Parellsäure.* Aus der siedend gesättigten weingeistigen Lösung scheiden sich beim Erkalten und raschem Verdunsten lange Nadeln, die bei 100° 1 At. Wasser (nach Schuncks Formel $C^{21}H^7O^9$) verlieren.

		Nadeln.		Schunck. Mittel.
18	C	108	57,75	57,74
7	H	7	3,74	3,80
9	O	72	38,51	38,46
$C^{18}H^{6}O^{8}$ + Aq.		187	100,00	100,00

B. *Schwere Krystalle.* — Schuncks *zweifach-gewässerte Parellsäure.* Die verdünnteren weingeistigen Lösungen der Säure scheiden beim Erkalten oder langsamem Verdunsten kleine, kurze, regelmässige stark glänzende Krystalle von grossem specifischen Gewichte ab, welche bei 100° 6,51 Proc. Wasser verlieren (? 2 At. HO = 9,18 Proc.) und undurchsichtig werden.

		Lufttrocken.		Schunck. Mittel.
18	C	108	55,10	55,94
8	H	8	4,08	3,99
10	O	80	40,82	40,07
$C^{18}H^{6}O^{8}$ + 2Aq.		196	100,00	100,00

C. *Wässrige Lösung.* — Löst sich schwer in kaltem Wasser und scheidet sich daraus beim Erkalten fast ganz in leichten Flocken.

Die Säure treibt aus den kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus. — Sie löst sich weniger leicht in wässrigem *Ammoniak* als in Kali und bleibt beim Verdunsten ammoniakfrei zurück.

Schwillt in *Kalilauge* zur weissen Gallerte auf, die sich allmählich löst. Aus der (nicht vorher gekochten, vergl. oben) Lösung fällen Säuren die Parellsäure als dicke Gallerte.

Bildet mit *Barytwasser* ein weisses unlösliches Salz. Dasselbe fällt beim Vermischen der ammoniakalischen Lösung mit salzsaurem Baryt in kleinen Krystallnadeln nieder.

Bleisalz. — Aus der weingeistigen Säure fällt weingeistiger Bleizucker weisse Flocken. Diese halten 37,34 Proc. C, 2,73 H, 25,76 O und 34,17 Proc. PbO.

Die weingeistige Säure fällt *salpetersaures Silberoxyd* nicht; der bei Zusatz von Ammoniak erscheinende gelbliche Niederschlag wird beim Kochen reducirt.

Die Säure löst sich in kochender *Essigsäure* reichlicher als in Wasser. Sie löst sich in *Weingeist* und wird durch Wasser als Gallerte gefällt. Sie löst sich in *Aether*.

Stammkern $C^{32}H^{26}$; *Sauerstoffstickstoffkern* $C^{32}NH^{17}O^{8}$.

Cocaïn.

$$C^{32}NH^{19}O^{8} = C^{32}NH^{17}O^{8},H^{2}.$$

Alb. Niemann. *Inaugural-Dissertation über eine neue Base in den Cocablättern.* Göttingen 1860; *Pharm. Viertelj.* 9, 489; *N. Br. Arch.* 103, 129 und 291; Ausz. *Chem. Centr.* 1860, 855; Vorläuf. Anzeige: *Ann. Pharm.* 114, 213; *J. pr. Chem.* 81, 129; *N. Ann. Chim. Phys.* 59, 479; *Chim. pure* 2, 373.

WÖHLER u. LOSSEN. *Ann. Pharm.* 121, 372; Ausz. *Chim. pure* 4, 367.
W. LOSSEN. *Inaugural-Dissertation über das Cocaïn.* Göttingen 1862.

In den Blättern von *Erythroxylon coca* (VIII, 26) von NIEMANN entdeckt, nachdem WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 75, 23), JOHNSTON (*Chem. Gaz.* 1853, 438), GAEDCKE (*N. Br. Arch.* 82, 141) und MACLAGAN (*N. J. Pharm.* 29, 102) vergeblich versucht hatten das wirksame Princip der Cocablätter zu isoliren. Durch trockne Destillation von Cocablätterextract erhaltene Krystalle bezeichnete GAEDCKE als *Erythroxylin* und fand sie dem Coffeïn im Verhalten gegen Salpetersäure und Ammoniak ähnlich.

Darstellung. Man erschöpft Cocablätter mit Regenwasser von 60 bis 80°, fällt die vereinigten Auszüge mit Bleizucker, filtrirt, fällt das Filtrat mit gesättigtem wässrigen schwefelsauren Natron, filtrirt wieder, engt ein, macht die Flüssigkeit durch kohlensaures Natron schwach alkalisch und schüttelt sie im Cylinder 4 bis 6 Mal mit neuen Mengen Aether. Man destillirt den meisten Aether ab, lässt den Rückstand freiwillig verdunsten und entzieht dem zurückbleibenden unreinen Cocaïn durch Zerreiben mit kaltem Wasser einen Theil des Farbstoffs. Hierauf bringt man seine salzsaure Lösung in dünner Schicht in Graham's Dialysator aus Pergamentpapier, wo bei 3-maliger Erneuerung des Wassers im äusseren Gefäss nach 3 Tagen das meiste salzsaure Cocaïn diffundirt ist und viel Farbstoff im innern Gefäss zurückbleibt. Man scheidet das Cocaïn wieder aus der Lösung, löst es in Weingeist, setzt Essigsäure bis zur sauren Reaction zu und lässt freiwillig oder neben Vitriolöl verdunsten. Das Cocaïn bleibt essigsäurefrei zurück und wird dem Rückstande durch Aether entzogen, während die fremden Stoffe mit Essigsäure verbunden und in Form schmieriger Tropfen ungelöst bleiben. LOSSEN.

2. Man lässt zerschnittene Cocablätter mit Weingeist von 85 Proc., dem $^1/_{50}$ Vitriolöl zugemischt ist, übergossen 4 Tage bei 40° stehen, presst aus, befeuchtet den Presskuchen nochmals mit Weingeist und presst wieder. Man schüttelt die filtrirten Auszüge mit überschüssiger dünner Kalkmilch, wodurch Farbstoff und Cocawachs gefällt werden, filtrirt nach 24 Stunden, neutralisirt mit verdünnter Schwefelsäure, destillirt den meisten Weingeist ab, verdunstet den Rückstand zum Syrup oder bis aller Weingeist fort ist und übergiesst ihn mit der 20-fachen Menge Wasser. Das hierdurch gefällte schwarzgrüne Harz wird durch Abgiessen und Filtriren der Flüssigkeit beseitigt, worauf man letztere mit kohlensaurem Natron alkalisch macht und im Cylinder mit Aether schüttelt, so lange dieser noch etwas aufnimmt. Nach dem Abdestilliren und freiwilligem Verdunsten des Aethers bleibt unreines Cocaïn zurück, das man in Aether gelöst mit schwefelsäurehaltigem Wasser schüttelt. Man entfernt den aufschwimmenden Aether, in dem der meiste Farbstoff gelöst bleibt, fällt die unterstehende Lösung von schwefelsaurem Cocaïn mit kohlensaurem Natron, sammelt den Niederschlag und reinigt ihn durch Zerreiben mit wenig starkem Weingeist, wodurch zuerst der Farbstoff gelöst wird, Auswaschen und Umkrystallisiren aus Weingeist. NIEMANN. Die Ausbeute an rohem Cocaïn beträgt $^1/_4$ Proc. der Blätter.

Eigenschaften. Wird aus der mit Wasser versetzten weingeistigen Lösung (wenn rein auch aus Aetherweingeist, LOSSEN) in grossen, farblosen, durchsichtigen Säulen erhalten. 2- und 1-gliedrig, hemimorph. Vorherrschend eine horizontale Säule, gebildet aus t, i, f (Fig. 97), nach rechts begrenzt durch ein Hemidoma h (vorn unten und hinten

oben), nach links durch ein aus einem anderen Octaëder herzuleitendes Hemidoma *a* (Fig. 99). t : i = 106° 15′; t : f (hinten) = 60° 1′; t : h = 114° 18′; t : *a* = 34° 30′. Spaltbar parallel h. v. FRITZSCH. Schmilzt bei 98° und erstarrt beim Abkühlen zur durchsichtigen amorphen Masse, die nach einiger Zeit weiss und krystallisch wird. Bei vorsichtigem Erhitzen scheint eine kleine Menge zu sublimiren. — Schwerer als Wasser. Schmeckt bitterlich, betäubend, hintennach kühlend. Reagirt alkalisch. NIEMANN. LOSSEN.

	Krystalle.		NIEMANN.	
32 C	192	66,44	66,8	66,8
N	14	4,84	5,4	
19 H	19	6,57	7,1	7,5
8 O	64	22,15	20,7	
$C^{32}NH^{19}O^{8}$	289	100,00	100,0	

NIEMANN und LOSSEN geben die Formel $C^{32}NH^{20}O^{8}$ für Cocaïn, für Ecgonin nimmt letzterer die Formel $C^{18}NH^{16}O^{6}$ an. Da beide Formeln eine unpaare Anzahl von Stickstoff- + Wasserstoffatomen halten, so sind sie entweder (wie auch bei anderen Alkaloïden) zu verdoppeln, oder es ist in ihnen 1 At. Wasserstoff mehr [so nach LIMPRICHT (*Lehrbuch*, 1195)] oder weniger anzunehmen, worüber die Analysen nicht genügend entscheiden. Der letzteren Annahme ist hier der Vorzug gegeben. KR.

Zersetzungen. 1. Färbt sich beim *Erhitzen* über seinen Schmelzpunc dunkler, zieht sich an den Wänden des Röhrchens hinauf entwickelt ammoniakalische Dämpfe und verkohlt. NIEMANN. — 2. Entzündet sich beim Erhitzen auf Platinblech und *verbrennt* mit leuchtender Flamme. NIEMANN. — 3. Lösst sich in kaltem *Vitriolöl* ohne Färbung und verkohlt mit erhitztem. NIEMANN. — 4. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. *Salzsäure*, besonders im zugeschmolzenen Rohre bei 100° in Benzoesäure, die sich als Oel abscheidet und in salzsaures Ecgonin. WÖHLER u. LOSSEN. — $C^{32}NH^{19}O^{8} + 2HO = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{18}NH^{15}O^{6}$. — Sehr schwache Salzsäure entwickelt bei mehrstündigem Kochen mit Cocaïn Geruch nach Benzoesäure, aber lässt das meiste unverändert, stärkere Salzsäure bewirkt die Zersetzung im Wasserbade. LOSSEN.

Verbindungen. Löst sich in 704 Th. *Wasser* von 12°, etwas reichlicher in heissem. NIEMANN.

Löst sich leicht in verdünnten *Säuren* und bildet mit ihnen krystallisirbare Salze. Aus wässrigem salzsauren Cocaïn fällt wässriges reines und kohlensaures Ammoniak weissen Niederschlag, leicht löslich im überschüssigen Fällungsmittel. Aetzkali fällt Cocaïn, in viel überschüssigem Kali löslich. Der durch kohlensaures Natron erzeugte Niederschlag wird beim Stehen unter der Flüssigkeit krystallisch und löst sich nicht im Ueberschuss des Fällungsmittels. Zweifach-kohlensaures und phosphorsaures Alkali fällen die Lösung nicht. Jodwasser erzeugt kermesbraune, Zweifach-Jodkalium starke braunrothe Fällung. Die Lösung wird durch Brechweinstein nicht verändert, durch Schwefelcyankalium schwach getrübt. NIEMANN.

Schwefelsaures Cocaïn. — Die durch Neutralisiren von Cocaïn mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Lösung trocknet über Vitriolöl zum farblosen Firniss ein, in dem sich beim Stehen farblose, luftbeständige Säulen bilden. NIEMANN. LOSSEN.

Salzsaures Cocaïn. — Cocaïn verschluckt Salzsäuregas unter starker Erwärmung und schmilzt. Dabei nehmen 100 Th. Cocaïn 13,57 Th. Salzsäure auf (Rechnung für $C^{32}NH^{19}O^{8}$ = 12,63 Th. HCl). Die amorphe Masse wird beim Stehen weiss und krystallisch. Sie löst sich leicht in Wasser mit saurer Reaction. — Aus der Lösung von Cocaïn in verdünnter Salzsäure werden lange, zarte Krystalle erhalten, luftbeständig und sehr bitter. NIEMANN. Die weingeistige Lösung lässt beim Verdunsten über Vitriolöl wasserhelle, kurze Säulen mit grader Endfläche, die bei 120° kaum an Gewicht verlieren. LOSSEN.

			LOSSEN.
$C^{32}NH^{19}O^{8}$	289	88,78	
HCl	36,5	11,22	10,75
$C^{32}NH^{19}O^{8}$,HCl	325,5	100,00	

Salpetersaures Cocaïn. — Amorphe Masse, die sich beim Stehen über Vitriolöl in Krystalle verwandelt und an der Luft wieder zerfliesst. Auch durch rauchende Salpetersäure wird Cocaïn nicht zersetzt. NIEMANN.

Aus salzsaurem Cocaïn fällt *Einfach-Chlorzinn* dichten weissen, käsigen Niederschlag, in viel Salpetersäure löslich. *Einfach-Chlorquecksilber* und *Jodquecksilberkalium* fällen reichliche Flocken, in Salzsäure und Salmiak, ersterer auch in Weingeist leicht löslich. NIEMANN.

Chlorplatin-salzsaures Cocaïn. — Aus salzsaurem Cocaïn fällt Zweifach-Chlorplatin schmutzig-graugelben, NIEMANN, weissgelben, flockigen Niederschlag, LOSSEN, der bald krystallisch wird, beim Erwärmen verschwindet und sich wenig in Salzsäure löst. NIEMANN.

Bei 100° oder über Vitriolöl.			LOSSEN.
$C^{32}NH^{20}O^{8}Cl^{3}$	396,5	80,07	
Pt	98,7	19,95	19,48
$C^{32}NH^{19}O^{8}$,HCl,$PtCl^{2}$	495,2	100,00	

Chlorgold-salzsaures Cocaïn. — Auch aus sehr verdünntem salzsauren Cocaïn fällt salzsaures Dreifach-Chlorgold hellgelbe, amorphe Flocken, die aus heissem Wasser oder Weingeist in goldgelben Blättern, Schuppen oder Körnern anschiessen. Hält nach dem Trocknen über Vitriolöl 31,4 bis 31,6 Proc. Gold ($C^{32}NH^{19}O^{8}$, HCl,$AuCl^{3}$ = 31,28 Proc. Au). — Schmilzt beim Erhitzen und lässt viel Benzoesäure sublimiren. NIEMANN.

Essigsaures Cocaïn. — Die Lösung von Cocaïn in weingeistiger Essigsäure lässt beim Verdunsten über Vitriolöl oder an der Luft essigsäurefreies Cocaïn zurück. LOSSEN.

Oxalsaures Cocaïn. — *Einfach.* — Neutralisirt man in starkem Weingeist gelöstes Cocaïn nicht ganz mit weingeistiger (entwässerter) Oxalsäure und versetzt mit wasserfreiem Aether bis zur starken Trübung, so klärt sich die Mischung nach einigem Stehen unter Abscheidung sehr feiner Krystalle von oxalsaurem Salz. Diese werden mit Aether gewaschen und über Vitriolöl getrocknet. — Sie verlieren bei 100° nicht an Gewicht, schmelzen bei etwas höherer Temperatur und scheiden dann beim Uebergiessen mit Wasser Benzoesäure aus. LOSSEN.

			Lossen.
$C^{32}NH^{19}O^{8}$	289	76,25	
$C^{4}H^{2}O^{8}$	90	23,75	22,54
$C^{32}NH^{19}O^{8},C^{4}H^{2}O^{8}$	379	100,00	

Aus salzsaurem Cocaïn fällt *Pikrinsäure* schwefelgelben Niederschlag, der bald zum Harz zusammenballt. Niemann. — *Gallengerbsäure* erzeugt erst auf Zusatz von Salzsäure reichliche weisse Flocken, die beim Stehen zum Harz werden. *Cocagerbsäure* (VII, 933) fällt salzsaures Cocaïn nicht. Niemann.

Cocaïn löst sich in *Weingeist*, leichter noch in *Aether*. Niemann.

Nachtrag zu Band VI, 736.

Ecgonin.

$$C^{18}NH^{15}O^{6} = C^{18}NH^{13}O^{6},H^{2}?$$

Wöhler u. Lossen. *Ann. Pharm.* 121, 371.
Lossen. *Inaugural-Dissertation.*

Von ἔκγονος, Sprössling. — *Bildung.* VII, 1224.

Man erhitzt Cocaïn einige Stunden mit concentrirter wässriger Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, entfernt die gebildete Benzoesäure durch Abheben und völlig durch Schütteln mit Aether, befreit die untere Lösung von salzsaurem Ecgonin von der überschüssigen Salzsäure durch Verdunsten, von der gebundenen durch Schütteln der wässrigen Lösung mit Silberoxyd, verdunstet das Filtrat und befreit den Rückstand durch Auflösen in Weingeist von Spuren Silberoxyd. Bei freiwilligem Verdunsten bleibt dickflüssiger Rückstand, der zu feinen Nadeln erstarrt.

Farblose, geruchlose Nadeln von bittersüssem Geschmack. Verliert bei 100° langsam anhängendes oder gebundenes Wasser.

	Bei 120°.		Lossen.
18 C	108	58,38	58,69
N	14	7,57	
15 H	15	8,11	8,32
6 O	48	25,94	
$C^{18}NH^{15}O^{6}$	185	100,00	

Lossen's Formel hält 1 At. Wasserstoff mehr. Vergl. VII, 1224.

Löst sich sehr leicht in *Wasser*. — Das *salzsaure* Salz bildet zarte Nadeln, etwas schwer löslich in kaltem starkem Weingeist.

Chlorplatin-salzsaures Ecgonin. — Die Mischung von salzsaurem Ecgonin mit Chlorplatin und starkem Weingeist scheidet lange orangerothe Säulen aus, mit Weingeist zu waschen.

	Bei 100°.		Lossen.
18 C	108	27,60	27,91
N	14	3,57	
16 H	16	4,09	4,41
6 O	48	12,27	
Pt	98,7	25,23	24,80
3 Cl	106,5	27,24	
$C^{18}NH^{15}O^{6},HCl,PtCl^{2}$	391,2	100,00	

Ecgonin löst sich in verdünntem *Weingeist* leichter als in absolutem; es löst sich nicht in *Aether*.

Anhang zu Cocaïn.

Hygrin.

Wöhler u. Lossen. *Ann. Pharm.* 121, 374.
Lossen. *Dissertation.*

Von ὑγρός, flüssig. — Eine organische Salzbasis, die sich neben Cocaïn in den Cocablättern findet.

Wird bei Darstellung von Cocaïn nach VII, 1223, 1 der schwach alkalischen Flüssigkeit, welcher durch Aether das Cocaïn entzogen ist, mehr kohlensaures Natron zugesetzt, so giebt sie bei nochmaligem Schütteln mit Aether an diesen Hygrin und ein neutrales Oel von Tabaksgeruch ab, die nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleiben. Erhitzt man den Rückstand weiter bis zum Kochen, so steigt die Temperatur rasch auf über 280°, es geht ein braunes alkalisches Oel über und ein schwarzes Harz bleibt zurück. — Das Destillat, im Wasserstoffstrome mehrere Stunden auf 140° erhalten, lässt den grösseren Theil *(a)* gelbgefärbt übergehen, der Rest wird erst bei 140 bis 230° verflüchtigt und verdichtet sich als dickflüssiges braunes Oel *(b)*. Beide Antheile halten Hygrin, das aber in *b* mit neutralem Oel, in *a* mit leichtflüchtigen Substanzen verunreinigt ist. Zur Entfernung von etwa vorhandenem Ammoniak verwandelt man *a* in oxalsaures Salz, löst es in absolutem Weingeist, verdunstet die weingeistige Lösung und versetzt den Rückstand mit Kalilauge, welche Hygrin als Oel ausscheidet. Man erhitzt diese alkalische Lösung im Wasserstoffstrome zum Sieden, wo in Wasser gelöstes Hygrin übergeht (von dem durch Uebergiessen des Rückstandes mit Wasser und nochmaliges Destilliren, bis der Inhalt der Retorte trocken ist, noch mehr erhalten wird), das man dem Destillat mit Aether entzieht und beim Abdestilliren des Aethers zurückbehält. — Das in *b* neben Hygrin vorhandene neutrale Oel wird durch Auflösen von *b* in salzsaurem Wasser, Schütteln mit Aether und Abheben der aetherischen Schicht beseitigt, worauf man die salzsaure Lösung mit Natronlauge übersättigt und ihr das Hygrin ebenfalls durch Aether entzieht. Lossen.

Eigenschaften. Dickflüssiges, hellgelbes Oel von stark alkalischer Reaction, brennendem Geschmack und Geruch nach Trimethylamin. Bildet mit flüchtigen Säuren weisse Nebel. — Lässt sich mit Wasserdämpfen sehr schwierig überdestilliren. Wirkt anscheinend nicht giftig.

Hygrin löst sich nicht nach jedem Verhältniss in *Wasser*. Die wässrige Lösung fällt Einfach-Chlorzinn weiss, schwefelsaures Eisenoxyd gelblich, Kupfervitriol blassblau, der Kupferniederschlag wird beim Kochen der Lösung körnig, aber nicht braun. Sie fällt Einfach-Chlorquecksilber und Silbersalpeter weiss, der Silberniederschlag bräunt sich rasch.

Hygrin vereinigt sich mit *Salzsäure* zu zerfliesslichen Krystallen. Wässriges salzsaures Hygrin fällt *Zweifach-Jodkalium* rothbraun-flockig, *Einfach-Chlorzinn* weiss, *Sublimat* weiss, theils flockig, theils in Oeltropfen. Es erzeugt mit *Zweifach-Chlorplatin* schmutzig-weissgelbe (oder rothe) Flocken, die beim Erhitzen der Flüssigkeit zerfallen und in sehr verdünnter nicht erscheinen. *Pikrinsäure* fällt aus salzsaurem Hygrin gelbes Pulver, *Gallengerbsäure* weissen Niederschlag.

Hygrin löst sich in *Weingeist* und *Aether*.

Stammkern $C^{32}H^{28}$.

Leinölsäure.

$$C^{32}H^{28}O^4 = C^{32}H^{28},O^4.$$

Pelouze u. Boudet. *Ann. Chim. Phys.* 69, 43.
Laurent. *Ann. Chim. Phys.* 65, 150 und 298.

LIEBIG. *Ann. Pharm.* 33, 113.
SACC. *Ann. Pharm.* 51, 214.
SCHÜLER. *Ann. Pharm.* 101, 252.
A. C. OUDEMANN's jr. *Scheikund. Verhandel. en Onderzoek.*, 2 Deel, 1 Stuk, *Onderzoek.* 184 (Rotterdam, 1858).

Trockenölsäure. Papaverölsäure. — Findet sich im Leinöl (VII, 1230), SCHÜLER, im Mohnöl (VII, 1233), OUDEMANNS, vielleicht auch in den übrigen trocknenden Oelen.

Darstellung. Man verseift Leinöl (oder Mohnöl), reinigt die Seife durch wiederholtes Aussalzen, löst sie in viel Wasser, fällt mit überschüssigem salzsaurem Kalk, wäscht, presst das Kalksalz und übergiesst es mit Aether, welcher leinölsauren Kalk löst und Kalksalze fester Fettsäuren ungelöst zurücklässt. Die ätherische Lösung mit kalter Salzsäure zerlegt, scheidet Leinölsäure in Aether gelöst ab, die man abhebt und von der man den Aether bei möglichst niedriger Temperatur im Wasserstoffstrome abdestillirt. Es bleibt dunkelgelbe Leinölsäure zurück, die man in Weingeist löst, mit Ammoniak und salzsaurem Baryt fällt. Man wäscht, presst, löst das Barytsalz in Aether und krystallisirt die allmählich anschiessenden Warzen und Körner wiederholt aus Aether um. Aus dem Barytsalze wird die Leinölsäure durch Schütteln mit Aether und Salzsäure, Abheben der ätherischen Schicht und Abdestilliren des Aethers gewonnen, worauf man sie im Vacuum neben Vitriolöl und einem Gemenge von Eisenvitriol und Kalk trocknet. SCHÜLER. Aehnlich verfährt auch OUDEMANNS, welcher aber die Fällung des leinölsauren Natrons durch salzsauren Kalk in stark ammoniakalischer Lösung vornimmt. — SACC digerirt Leinöl mit Bleioxyd und Wasser bei gelinder Wärme, zieht die hellgraue, schmierige Seife mit Aether aus, welcher margarinsaures (palmitinsaures, SCHÜLER) und etwas basisch-leinölsaures Bleioxyd zurücklässt, verdunstet die ätherische Lösung und zersetzt den Rückstand mit Salzsäure. Die erhaltene Leinölsäure wird mit kochendem Wasser gewaschen, in Aether gelöst und durch Verdunsten dieser Lösung wiedererhalten. Oder er zerlegt das leinölsaure Bleioxyd mit Hydrothion und zieht die Leinölsäure mit Aether aus.

Eigenschaften. Schwach gelbes, dünnflüssiges Oel von 0,9206 spec. Gew. bei 14°, starkem Lichtbrechungsvermögen und schwach saurer Reaction. Erstarrt nicht bei — 18°. Schmeckt anfangs milde, dann kratzend. SCHÜLER. Dünnflüssiger als Mohnöl. OUDEMANNS. SACC's Leinölsäure war hellgelb bis pomeranzengelb, leicht flüssig, geruchlos, schon theilweis oxydirt.

			SACC. Mittel.	SCHÜLER. Mittel.	OUDEMANNS. Mittel.
32 C	192	76,19	75,51	76,07	75,87
28 H	28	11,11	10,65	11,15	11,44
4 O	32	12,70	13,84	12,78	12,69
$C^{32}H^{28}O^4$	252	100,00	100,00	100,00	100,00

SACC gab die Formel $C^{46}H^{39}O^6$.

Zersetzungen. 1. Die Säure wird bei 10-wöchentlichem Stehen an der *Luft* zähe, dickflüssig und verschluckt 2 Proc. Sauerstoff. SCHÜLER. Sie nimmt um so mehr Sauerstoff auf, je frischer sie ist, verdickt sich, so dass sie endlich kaum noch fliesst, aber bleibt ungefärbt und entwickelt keine Kohlensäure. OUDEMANNS. Dünne Schichten auf Holz der Luft ausge-

setzt bilden einen Firniss, auf Glas werden sie nur zähe. SCHÜLER. Leinölsaures Kali oder Natron zieht, wenn es überschüssiges Alkali hält und der Luft im vertheilten Zustande dargeboten wird, begierig Sauerstoff an, wird gelb und trocken, löst sich dann in Wasser mit dunkelbraunrother Farbe und scheidet auf Zusatz von Salzsäure ein braunes schmieriges Harz aus, dem ähnlich, welches Salpetersäure bildet. SACC. — 2. Bei der *trocknen Destillation* entstehen andere Producte als aus Oelsäure erhalten werden. LAURENT. — 3. *Salpetersäure* erzeugt unter starkem Aufblähen ein schmieriges Harz, Korksäure und sehr wenig Oxalsäure, letztere vielleicht aus anhängendem Aether stammend. SACC. Das Harz ist citronengelb, nach wiederholtem Schmelzen mit Wasser dunkelbraun, riecht gewürzhaft, röthet sich stark mit Alkalien und hält noch Salpetersäure. Mit Kalilauge verseift, durch Salzsäure wieder ausgeschieden, gewaschen und im Wasserbade getrocknet hält es 65,10 Proc. C, 9,20 H und 25,70 O, es wird durch concentrirte Salpetersäure langsam in Korksäure verwandelt. SACC. Wird 1 Th. Leinölsäure mit 2 Th. Salpetersäure erwärmt, so entsteht unter heftiger Einwirkung eine tief rothe, dicke, zähe Masse, die dann wieder dünnflüssig wird. Nach 24 Stunden erstarrt alles zur halbfesten Masse, die eine Fettsäure von 56° Schmelzpunct (wohl schon der Leinölsäure beigemengt, KR.), Korksäure und viel Oxalsäure hält. BROMEIS (*Ann. Pharm.* 35, 110). — *Salpetrige Säure* und salpetersaures *Quecksilberoxydul* bilden aus Leinölsäure keine Elaïdinsäure. PELOUZE u. BOUDET. LAURENT. SCHÜLER. OUDEMANNS.

Verbindungen. Löst sich nicht in *Wasser.*

Leinölsaure Salze. — Die einfach-sauren Salze werden schwierig rein erhalten, sondern zeigen, weil sie leicht durch Bildung saurer Salze zerfallen, meistens zu kleinen Gehalt an Basis. SCHÜLER. OUDEMANNS. Sie sind weiss, meistens nicht krystallisirbar und scheiden sich beim Erkalten der heiss bereiteten Lösung in Flocken aus, bei freiwilligem Verdunsten wird eine Gallerte erhalten. Sie färben sich an der Luft und werden riechend. Sie lösen sich in Weingeist und Aether. OUDEMANNS.

Natronsalz. — Löst man die Säure in Kalilauge, salzt mit Kochsalz aus, trocknet bei 100°, befreit den Rückstand durch Auflösen in Aether von Kochsalz und verdunstet die ätherische Lösung, so wird ein saures Salz mit 7,5 Proc. Natron erhalten, der Formel $2(C^{32}H^{27}NaO^{4}),C^{32}H^{28}O^{4}$ entsprechend. OUDEMANNS. (Rechnung = 7,75 Proc. NaO).

Barytsalz. — Das aus der mit viel überschüssigem Ammoniak versetzten Säure durch salzsauren Baryt erhaltene Salz zeigt von 12,04 bis zu 24,00 Proc. wechselnden Barytgehalt ($C^{32}H^{27}BaO^{4}$ = 23,46 Proc. BaO). — Weiss, scheidet sich aus Weingeist beim Erkalten in mikroskopischen Krystallen, aus Aether bei freiwilligem Verdunsten deutlicher krystallisch aus. Wird an der Luft oder beim Aufbewahren gelb, klebrig, ebenso beim Kochen mit Weingeist. Löst sich sehr leicht in Aether, weniger in Weingeist, nicht in Wasser. OUDEMANNS.

Kalksalz. — Dem Barytsalz gleichend. Wurde nur ein Mal mit dem unten angegebenen Kalkgehalt und meistens mit kleineren erhalten. OUDEMANNS.

			Oudemanns.
32 C	192	70,85	70,04
27 H	27	9,96	10,21
3 O	24	8,85	10,03
CaO	28	10,34	9,72
$C^{32}H^{27}CaO^4$	271	100,00	100,00

Das *Zinksalz* und *Magnesiasalz* lösen sich nicht in Wasser. — Das *Kupferoxydsalz* ist blaugrün, nicht in Wasser und kaum in Weingeist löslich. Oudemanns.

Bleisalz. — Die Säure löst viel Bleioxyd und erstarrt damit zur pflasterartigen Masse, bei weniger Bleioxyd wird eine dickflüssige Masse erzeugt, die an der Luft lange schmierig und salbenartig bleibt. Liebig. Die aetherische Lösung des Bleisalzes verharzt während des Abdampfens und scheidet ein weisses basisches Salz aus, über welchem sich ein saures, rothbraunes, gallertartiges Salz befindet, welches dem Leinöl ähnlich riecht und bei der Analyse wechselnde Zusammensetzung zeigt. — In dünnen Schichten auf Holz der Luft ausgesetzt, bildet das leinölsaure Bleioxyd keinen Firniss, sondern blättert in Schuppen ab. Sacc.

Silbersalz. — Aus dem Natronsalz fällt salpetersaures Silberoxyd weissen Niederschlag, der sich leicht durch Reduction von Silber schwärzt. Löst sich leicht in wässrigem Ammoniak, daraus bei freiwilligem Verdunsten zum Theil krystallisirend; ein anderer Theil zersetzt sich und färbt die Flüssigkeit schwarz. Oudemanns.

Die Säure löst sich leicht in *Aether*, weniger in *Weingeist*.

Anhang zu Leinölsäure.

Trocknende Oele.

Die in der Natur vorkommenden Pflanzenöle, welche der Luft in dünnen Lagen dargeboten zu einer durchsichtigen, harzartigen, nicht spröden Masse austrocknen, sind auch in ihrem übrigen Verhalten vielfach von den nicht trocknenden, oleïnhaltenden Oelen unterschieden. Vielleicht halten sie, wie das in dieser Beziehung am genauesten untersuchte Leinöl einerseits ein Glycerid der Leinölsäure, welches, wenn es isolirt wäre, das hypothetische *Trockenfett* der älteren Chemiker darstellen würde, andererseits Palmitin (neben Stearin?), von deren wechselndem Mengenverhältniss ihre Verschiedenheit bedingt wird. Im unreinen Zustande halten sie auch Schleim, Kleber, Eiweiss, sowie ein gelbfärbendes, riechendes und schmeckendes Princip.

1. *Leinöl.* Das aus frischem Samen kalt gepresste ist hellgelb, ohne unangenehmen Geschmack, das käufliche dunkelgelb, durchdringend scharf riechend und schmeckend. Spec. Gew. 0,9347 bei 13°, Schüler, Schübler, 0,9337, van Kerckhoff (*Lieb. Kopp* 1859, 701), andere Angaben schwanken zwischen 0,928 und 0,953. Spec. Gew. bei 12° = 0,9395, bei 25° = 0,931, bei 50° = 0,9125, bei 94° = 0,8815, das spec. Gew. des Wassers bei 15° = 1 gesetzt. Saussure. Erstarrt nicht bei — 15 bis 16°, Gusserow, nicht bei — 20°, Brandis, scheidet nach Schüler bei — 18° etwas festes Fett aus. — Hält im Mittel 78,11 Proc. C, 10,96 H und 10,93 O, Sacc; kalt ausgepresst im Mittel 75,17 Proc. C, 10,98 H, 13,85 O, der Formel $C^{30}H^{28}O^4$ entsprechend. Lefort. Vergl. Saussure's Analyse (*Ann. Chim. Phys.* 13, 338).

Hält Margarin (Palmitin, Schüler, Stearin, Unverdorben) und an Glycerin gebundene Leinölsäure. Sacc. Bei der Verseifung werden $^1/_{10}$ margarinsaures Bleioxyd, $^9/_{10}$ leinölsaures erhalten. Gusserow (*Kastn. Arch.* 19, 80).

Wird Leinöl mit einer Lösung von gleichviel Eisenvitriol in Wasser einige Wochen der Sonne ausgesetzt, so wird es dünnflüssig und farblos. Der *Luft*

in dünnen Lagen ausgesetzt, trocknet es zu einer durchsichtigen, harzartigen, ziemlich elastischen Masse aus, die dem Federharz ähnlich ist, aber beim Erhitzen nicht schmilzt, sondern verkohlt und verbrennt. LEUCHS (*Kastn. Arch.* 3, 107). Dabei wird ein besonderes Fett neben einem in Aether unlöslichen, bröcklichen Stoff erzeugt, so dass der Trockenprocess etwa der Zersetzung des Axins (Vergl. unten) vergleichbar erscheint. HOPPE (*J. pr. Chem.* 80, 117). Wird es mit Kreide zum Pulver gemischt und 4 Wochen der Luft ausgesetzt, so trocknet es völlig aus. Zieht man den kohlensauren Kalk mit Salzsäure, dann den Rückstand mit Aether aus, so nimmt dieser eine weisse Masse von Theerdicke auf, die sich wie an der Luft veränderte Oelsäure verhält. Es bleibt verharztes Leinöl als gelbliche, zusammengeballte Masse zurück, die sich nicht in Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen löst, mit weingeistiger Salzsäure zur theerartigen Substanz wird und sich in Kalilauge löst. UNVERDORBEN (*Schw.* 17, 245).

Unreines Oel, das Schleim oder Eiweiss hält, wird an der Luft ranzig, vorzüglich schnell im Sonnenlichte; dabei nimmt es widrigen Geruch und Geschmack, dunklere Farbe und saure Reaction an. — Ueber die Bildung von ozonisirtem Sauerstoff bei der Oxydation des Leinöls vergl. SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* 74, 338). — Lässt man das Oel einige Zeit kochen, bis es etwa $^1/_8$ an Gewicht verloren hat, so wird es dicker, zähe, klebrig und trocknet jetzt noch leichter als im frischen Zustande zu einer zähen, terpenthinartigen, kaum in Oelen löslichen Masse aus. *Buchdruckerfirniss.*

Erhitzt man Lein- (Nuss- oder Mohn-) Oel bis auf etwa 320—375°, so entzündet es sich und brennt ohne weiteres Erhitzen von aussen ruhig fort, bis Theer oder Kohle zurückbleiben. Unterbricht man das Erhitzen durch Verschluss des Gefässes, so bleibt ein brauner, terpenthinartiger Körper, der *Vogelleim*. Kocht man diesen anhaltend mit salpetersäurehaltigem Wasser, unter Ersatz des Wassers, so dass die Säure nicht zur heftigen Wirkung gelangt, so wird er unter beständiger Entwicklung von Acrolgeruch fester, kautschukartig, von Pflasterhärte und nicht mehr an den Fingern klebend. Er zeigt sich nicht mehr völlig schmelzbar, in Schwefelkohlenstoff zur Emulsion löslich, zieht sich beim Kochen mit conc. Kalilauge zusammen und löst sich erst auf Zusatz von Wasser, aus welcher Lösung Säuren ihn wieder fällen. Dieser Körper löst sich in weingeistigem Kali, durch Säuren fällbar, er quillt in weingeistfreiem Aether auf und löst sich in mehr Aether theilweis, aus dieser Lösung durch Weingeist fällbar. Er quillt in Steinöl auf ohne sich zu lösen, ebenso in wenig Terpenthinöl, aber löst sich in mehr Terpenthinöl völlig und bleibt beim Verdunsten unverändert zurück. Von diesem kautschukartigen Körper liefern Leinöl und Nussöl 8 bis 10 Mal so viel als Mohnöl. JONAS (*N. Br. Arch.* 46, 159; *J. pr. Chem.* 37, 381).

Leinöl lässt bei der *trocknen Destillation*, ohne zu kochen, weisse Dämpfe entweichen, die sich zum farblosen Oel von Brodgeruch verdichten, beginnt dann, indem die Dämpfe verschwinden, zu kochen, bläht sich auf und lässt braune brenzliche Producte übergehen, bis eine gallert- und kautschukartige Masse bleibt. SACC. Es liefert bei der trocknen Destillation dieselben Producte wie Mohnöl, doch weniger Margarinsäure. BUSSY u. LECANU. Vergl. auch IV, 204. HESS' angebliches Aldehyd, durch tr. Dest. von Leinöl erhalten, ist Acrolein. REDTENBACHER (*Ann. Pharm.* 47, 114). — *Schwefel* löst sich in heissem Leinöl mit rother Farbe, beim Erkalten zum Theil krystallisirend; bei längerem Erhitzen nimmt Leinöl unter Entwicklung von Hydrothion $^1/_4$ Schwefel auf, mit dem es eine braune zähe Masse, den *fetten Schwefelbalsam* bildet. Vergl. RADIG, HORST u. ULEX (*N. Br. Arch.* 2, 15), auch REINSCH (*J. pr. Chem.* 13, 136). Beim Destilliren von Leinöl mit Schwefel entweicht viel Hydrothion, es wird ausser andern Producten Odmyl (V, 250) erhalten. ANDERSON. Leinöl löst *Selen*, BERZELIUS; es löst nahezu $^1/_{16}$ *arsenige Säure*, wodurch es schwerer, durch Vitriolöl und Salzsäure fällbar, durch Alkalien coagulirbar wird. W. HENRY (*Schw. J.* 2, 636). — *Phosphor* wird beim Kochen mit Leinöl kermesinroth. REINSCH (*J. pr. Chem.* 14, 257). Das Oel wird, wenn man mit $^1/_4$ Phosphor

auf 75° erhitzt, braunschwarz, beim Erkalten lederartig, unlöslich in Leinöl; $^1/_8$ Phosphor bildet dünnen Theer, der sich mit trocknenden Oelen mischt. Jonas (*N. Br. Arch.* 70, 139). — Erhitzt man Leinöl mit $^1/_8$ *Jod*, so geht anfangs Jod, dann brenzliches Oel, vom Jod braun gefärbt über, es entweichen weisse Nebel von Hydriod, denen ein dickes, gelbliches Oel folgt, endlich bleibt jodhaltende Kohle. Reinsch (*J. pr. Chem.* 14, 263). — *Bromleinöl* (vergl. unten) ist braun, riecht beim Erhitzen wie Leinöl, von 1,349 spec. Gew. bei 14°5 und hält 40,77 Proc. Brom, der Formel $C^{30}Br^2H^{26}O^4$ entsprechend; *Chlorleinöl* ist dunkelgelb, dickflüssig, von 1,088 spec. Gew. bei 6°5, hält 22,62 Proc. Chlor ($C^{30}Cl^2H^{26}O^4$). Lefort (*N. J. Pharm.* 23, 343). — Beim Vermischen von 15 bis 25 Th. *Chlorschwefel* mit 100 Th. Leinöl entstehen kautschukartige Producte, die um so härter sind, je mehr Chlorschwefel sie enthalten und durch Säuren und wässrige Alkalien von mittlerer Verdünnung nicht angegriffen, durch conc. Alkalien endlich verseift werden. Sie bräunen sich bei 120°, werden bei höherer Temperatur schwarz und schmelzen. Zusatz von 5 Proc. Chlorschwefel verdickt Leinöl, aber bringt es nicht zum Erhärten, auch zeigt das Product noch die Löslichkeitsverhältnisse der fetten Oele. Wird die Lösung von 1 Th. Leinöl in 30 bis 40 Th. Schwefelkohlenstoff mit $^1/_4$ vom Leinöl an Chlorschwefel versetzt, so bleibt das Gemisch einige Tage flüssig und trocknet auf Holz zum Firniss ein. Perra (*Compt. rend.* 47, 878). Vergl. auch *Compt. rend.* 47, 972. — Mit $^1/_5$ Maass syrupsdicker *Phosphorsäure* wird Leinöl braungelb oder grün. Calvert. — Kaltes *Vitriolöl* färbt gelbbraun, Gaultier de Claubry, dunkelrothbraun, Heidenreich, van Kerckhoff; es coagulirt das Leinöl, färbt es purpurroth, violett und schwarz, entwickelt schweflige Säure und Ameisensäure; endlich bleibt eine zähe, schwarze, fadenziehende und verseifbare Masse. Sacc. Aus dieser nehmen Wasser und Weingeist Substanzen auf, die Leim fällen, Hatschett's *künstlichen Gerbstoff*. Schüttelt man 5 Maass Leinöl heftig mit 1 Maass Schwefelsäure von 1,475 bis 1,635 spec. Gew., so wird das Gemisch nach 15 Minuten grün. Calvert. Werden zu 15 Gr. Leinöl $7^1/_2$ Gr. Schwefelsäure, die 90 Proc. Vitriolöl hält, gemischt, so steigt die Temperatur um 75°. Fehling (*Dingl.* 129, 53). — Entzündet sich mit rauchender *Salpetersäure*. Lein-, Hanf- und Mohnöl entzünden sich leichter als Nussöl, bei verdünnter Salpetersäure ist Schwefelsäurezusatz nöthig. Rouelle. — Das heftig geschüttelte Gemisch von Leinöl mit $^1/_5$ Maass Salpetersäure von 1,18 bis 1,22 spec. Gew. wird in 5 Minuten gelb, das mit Säure von 1,33 spec. Gew. grün bis braun, das mit Salpeterschwefelsäure (aus gleichen Theilen Vitriolöl und Salpetersäure) grün. Calvert (*Phil. Mag.*(4). 7, 101; *J. pr. Chem.* 61, 354). Vergl. Lescallier (*J. Pharm.* 13, 203). Durch Schütteln mit Wasser und sehr verdünnter Salpetersäure wird es nach einiger Zeit entfärbt und zum Firniss (*Alm.* 1782, 49); durch Eintropfen von 2 bis 4 Drachmen starker Salpetersäure zu 1 Centner erhitztem Leinöl wird unter Aufschäumen ein schleimiger Bodensatz gebildet und das Oel wie durch Bleioxyd zu Firniss verändert. Jonas (*Ann. Pharm.* 34, 238). — Erhitzt man ein Gemenge von 1 Th. Leinöl und 2 Th. käufl. Salpetersäure mit seinem 4-fachen Volum Wasser, so färbt es sich roth, schwillt an, entwickelt Salpetergas und wird zum zähen elastischen Harz. Dieses hält Margarinsäure eingemengt, in der Mutterlauge finden sich Oxalsäure und Korksäure. Kocht man mit frischer Salpetersäure, so wird das Harz wieder ölartig und bis auf die Margarinsäure zerstört, unter Bildung von Korksäure, Pimelinsäure und einem flüchtigen fetten Körper, der nach Buttersäure riecht. Sacc. — Leinöl bildet mit salpetriger Säure keine Elaïdinsäure. Pelouze u. Boudet. — Mit wässrigem *Ammoniak* und Weingeist in Berührung wird es schwer angegriffen und liefert wenig in Warzen krystallisirendes Amid, das bei 100° schmilzt, bei 97° erstarrt, sich leicht in Weingeist löst und im Mittel 75,25 Proc. C, 13,02 H, 5,03 N hält, also wie Margarinamid zusammengesetzt und mit diesem einerlei ist. Rowney (*J. pr. Chem.* 67, 159). — Leinöl liefert mit *Alkalien* eine sehr weiche Seife. Beim Erhitzen mit $^1/_5$ Maass Natronlauge von 1,34 spec. Gew. wird es gelb und bleibt flüssig. Calvert. Beim Destilliren mit überschüssigem Alkali entwickelt es Wasserstoff, Fischgeruch und liefert ein

grünes Destillat. AL. MÜLLER (*Handwörterb.* 6, 874). — *Kalium* und *Natrium* oxydiren sich in Leinöl etwas schneller als im flüchtigen Oel, eine Seife bildend. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Durch *chromsaures Kali* und verdünnte Schwefelsäure wird Leinöl besonders leicht oxydirt und liefert ein saures, stark riechendes Destillat. ARZBÄCHER (*Ann. Pharm.* 73, 199). — Es löst beim Erhitzen *Bleioxyd* auf, wird dadurch entfärbt und leichter trocknend, *Leinölfirniss* bildend. Vergl. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 33, 110). W. HENRY (*Scher. J.* 2, 636). SCHINDLER (*N. Br. Arch.* 41, 146). VARRENTRAPP (*Handwörterb.* 3, 123). — Beim Schütteln mit *Bleiessig* scheidet es in der Ruhe trüben bleioxydhaltigen Schleim ab, über dem ein weingelber Firniss mit 4 bis 5 Proc. Bleioxyd steht. — Mit *Quecksilberoxyd* der Sonne ausgesetzt reducirt es Quecksilber zur laufenden Masse, FUCHS (*Ann. Pharm.* 20, 200); es findet im starken Sonnenschein theilweise Reduction statt, so dass das Oxyd schwarzgrau wird, aber erst beim Erhitzen etwas Metall ausscheidet (*Ann. Pharm.* 20, 200).

Färbt ein gleiches Maass *Weingeist* von 0,815 spec. Gew. beim Schütteln stark grüngelb, DAVIDSON (*Edinb. N. phil. J.* 250; *J. pr. Chem.* 20, 235); giebt an kochenden Weingeist von 60 Proc. unter theilweiser Entfärbung etwas Säure, Harz und Farbstoff ab. Zerfällt mit absolutem Weingeist geschüttelt in Talg, ölhaltenden Weingeist und weingeisthaltiges Oel. LEO MEYER (*Berl. Jahrb.* 1827, 1, 118). — Löst sich nach BUCHHOLZ in etwa 5 Th. kochendem und 5 Th. kaltem, nach BRANDE (*Gilb.* 44, 289) in 32 Th. Weingesit von 0,82 spec. Gew. und 1,6 Th. *Aether.*

2. *Hanföl.* — Aus dem Samen von *Cannabis sativa.* Anfangs grünlich- oder bräunlichgelb, wird an Luft und Licht gelb; von 0,9276, SCHÜBLER, 0,928 spec. Gew. bei 19°, TROMMSDORFF, 0,9267, VAN KERCKHOFF. Riecht nach Hanf, schmeckt milde. BUCHHOLZ. Hält im Mittel 70,97 Proc. C, 11,77 H und 17,26 O. LEFORT. — Das *Chlorhanföl* ist gelbbraun, von Honigdicke und 1,104 spec. Gew., es hält 27,35 Proc. Chlor; das *Bromhanföl* ist grünlichgelb, butterartig, von 1,411 spec. Gew. bei 16°5 und hält 46,36 Proc. Brom. LEFORT giebt für beide die Formeln $C^{22}Cl^2H^{20}O^4$ und $C^{22}Br^2H^{20}O^4$. Färbt sich beim Schütteln mit $^1/_5$ Maass syrupsdicker *Phosphorsäure* grün, ebenso nach 15 Minuten beim Schütteln mit $^1/_5$ Maass *Schwefelsäure* von 1,475 bis 1,635 spec. Gew., nach 5 Minuten mit *Salpetersäure* von 1,18 spec. Gew.; Salpetersäure von 1,22 und 1,33 spec. Gew. färbt grünlich-schmutzig-braun, *Salpeterschwefelsäure* nach 2 Minuten schwarz. CALVERT. — Verseift schwierig, erst nach langem Kochen und liefert eine fast so weiche Kaliseife wie Leinöl; auch die durch Kochsalz ausgeschiedene Natronseife ist weich. TROMMSDORFF. Färbt sich beim Erhitzen mit $^1/_5$ Maass *Natronlauge* von 1,34 spec. Gew. gelbbraun und verdickt sich, so dass die Masse beim Umkehren des Gefässes nicht ausfliesst. CALVERT. — Löst sich in 30 Th. kaltem, in jeder Menge siedendem absoluten *Weingeist*, BUCHHOLZ (*A. Gehl.* 6, 615), die Lösung in 12 Th. heissem absoluten Weingeist setzt in der Kälte Stearin ab. TROMMSDORFF (*J. f. techn. Chem.* 10, 273). Löst sich völlig in *Aether* mit grüngelber Farbe. — Vergl. auch RESAL (*Ann. Chim.* 64, 261), HESS (*Pogg.* 38, 380).

3. *Mohnöl.* — Aus dem Samen von *Papaver somniferum.* Blassgelb, dünnflüssig, schmeckt wenig scharf, wie Nussöl. Neutral. Spec. Gew. 0,9125 BRANDES u. REICHE, 0,922 BRANDES, 0,9238 BRISSON, 0,9243 SCHÜBLER, 0,9253 LEFEBVRE. Erstarrt nicht bei —10 bis 12° und trübt sich auch nicht. GUSSEROW. Wird bei — 18° fest und thauet dann bei — 3° in 3 Stunden nicht ganz auf. BRANDIS. Hält 76,63 Proc. C, 11,63 H und 11,74 O, SACC; im Mittel 77,2 C, 11,31 H und 11,49 O. LEFORT.

Hält Leinölsäure, OUDEMANNS, wohl neben anderen Säuren als Glycerid; beim Verseifen werden 9,4 Proc. Glycerin und 95 Proc. fette Säuren erhalten, die bei 24 bis 26° flüssig, bei 15° dickflüssig sind und Margarinsäure ausscheiden; aus 100 Th. ihrer Bleisalze nimmt Aether 83,3 Th. Bleisalz auf. GUSSEROW (*Kastn. Arch.* 19, 80). Das durch Aether aus dem Samen des weissen

Mohns ausgezogene Oel hält kein Morphin. Meurein (*N. J. Pharm.* 23, 338). Mohnöl setzt bei 200° unter völliger Entfärbung Schleimflocken ab, kommt dann bald ins Kochen, und entwickelt mit stechendem Geruch Kohlenwasserstoff- und Kohlenoxydgas, denen nur zu Anfang etwas Kohlensäure beigemengt ist. — Das erste Destillat, 1/3 des Mohnöls betragend, ist gelb, stark riechend, gesteht bei 20° zur weichen Masse und besteht aus viel Oelsäure, weniger Margarinsäure, Sebacylsäure, Essigsäure, Acroleïn und brenzlichen Oelen. — Das jetzt in der Retorte bleibende Oel stellt eine gleichförmige, halbfeste, braune Masse dar, welche keine Margarinsäure oder Oelsäure enthält. Destillirt man diese, bis wieder 1/3 des ganzen Oels übergegangen ist, so wird ohne widrigen Geruch ein noch bei 0° flüssiges, neutrales, blassgrünes Destillat erhalten, an der Luft dunkelbraun werdend, von schwach brenzlichem, nicht reizendem Geruch, unlöslich in Kalilauge und wenig löslich in erhitztem Weingeist. — Endlich bei noch weiterem Erhitzen, wobei das Oel sich färbt, verkohlt, und der Boden der Retorte glüht, erheben sich gelbe Dämpfe, vielleicht von Chrysen (VII, 473). Bussy u. Lecanu (*J. Pharm.* 11, 361; *Ann. Chim. Phys.* 30, 5).

Mohnöl oxydirt sich rasch an der *Luft* und ist anscheinend trocknender als Leinöl. Sacc. — Mit *zweifach-chromsaurem Kali* und Schwefelsäure erhitzt lässt es ein festes Fett, Caprонsäure und ein neutrales Oel vom Verhalten des Mylaldid's (V, 550) übergehen, das 68,54 Proc. C, 11,78 H und 19,68 O hält. Arzbächer (*Ann. Pharm.* 73, 200). — Phosphor löst sich nach Buchholz in 36 Th. kaltem, 34 Th. heissem Mohnöl, beim Erkalten zum Theil krystallisirend, die Lösung leuchtet im Dunkeln, raucht bei Luftzutritt, riecht nach Phosphorwasserstoff und entwickelt davon beim Erhitzen, wenig flüchtiges Oel hebt das Leuchten auf. Kahlert (*Schw.* 47, 366). Vergl. Böttger (*Schw.* 68, 145), Walcker (*Pogg.* 6, 125). — Die Lösung von 1 Th. *Phosphor* in 12 Th. Mohnöl sondert sich bei 75 bis 100° in einen flüssig bleibenden und in einen kautschukartigen Theil. Jonas (*N. Br. Arch.* 70, 139). — *Chlormohnöl* ist dunkelgelb, von Ricinusöldicke, 1,070 spec. Gew. bei 3° und hält 20,4 Proc. Chlor, der Formel $C^{36}Cl^{2}H^{30}O^{4}$ entsprechend; *Brommohnöl* ist hellgelb, von 1,279 spec. Gew. bei 2°, es hält, der Formel $C^{36}Br^{2}H^{30}O^{4}$ entsprechend 36,63 Proc. Brom. Léfort. Vergl. auch Knop (*Pharm. Centr.* 1854, 321, 403 und 498). Mit 1/8 seines Gewichts an *Chlorkalk* zusammengerieben, bildet es eine dicke Seife, die sich in der Ruhe nicht wieder klärt; durch Schütteln mit wässrigem Chlorkalk wird es zähe, schwerflüssig und klebrig. Giesst man in 50 Gr. Mohnöl vorsichtig 10 Cubicc. Vitriolöl, so steigert sich die Temperatur unter starkem Aufschäumen durch Entwicklung von viel schwefliger Säure um 74°5. Maumené (*Compt. rend.* 35, 572). Vermischt man es zu 15 Gr. mit 5 Gr. *Vitriolöl*, so erhöht sich die Temperatur um 70°. Fehling. Es bleibt ungefärbt, wenn es mit 1/5 Maass Schwefelsäure von 1,475 bis 1,635 spec. Gew. geschüttelt wird und färbt sich bei gleicher Behandlung mit *Salpetersäure* von 1,18 spec. Gew. nicht, mit solcher von 1,22 spec. Gew. gelblich roth, mit solcher von 1,33 spec. Gew. roth. Calvert. — Liefert leichter als Leinöl beim Hinstellen mit weingeistigem *Ammoniak* Warzen eines Amids von 103° Schmelzpunct (72° Erstarrungspunct, Carlet), leicht in Weingeist löslich und wie Margaramid (Vergl. unten) zusammengesetzt. Rowney (*J. pr. Chem.* 67, 160). — Leicht zu verseifen, liefert nach Pelletier eine weiche Seife, nach Sacc eine sehr weisse harte Seife, die sich nicht an der Luft verändert, auch wenn sie freies Alkali hält, und also wohl von der aus Leinöl verschieden ist. Sacc (*N. Ann. Chim. Phys.* 27, 482).

Mohnöl löst sich in etwa 25 Th. kaltem, 6 Th. heissem *Weingeist* und mischt sich mit *Aether*.

4. *Wallnussöl.* — Aus dem Kern von *Juglans regia*. Grünlich, wird bald hellgelb. Spec. Gew. 0,92 Brandis, 0,9227 Brisson, 0,926 Schübler, bei 12°: 0,9283, bei 25°: 0,9194, bei 94°: 0,871, das spec. Gew. des Wassers bei 15° = 1 gesetzt. Saussure. Geruchlos, schmeckt milde, gesteht bei — 18° schmalzartig, bei — 3° bald schmelzend, Brandis, erhärtet bei — 27°5 zur weissen Masse. Hält 78,0 Proc. C, 10,57 H, Saussure (*Ann. Chim. Phys.* 13,

338), im Mittel 70, 67 Proc. C, 11,53 H und 17,80 O. Lefort. — Kocht erst über 300°. Saussure. Trocknet besser als Leinöl. — Eine 3 Linien dicke Lage Nussöl, über Quecksilber mit Sauerstoff in Berührung verschluckt im Schatten in den ersten 8 Monaten nur 3 Maass Sauerstoff, in den folgenden 10 Tagen (im August) auf ein Mal 60 Maass; diese rasche Absorption nimmt allmählich ab und hört Ende Octobers ganz auf. Jetzt hat das Oel im Ganzen 145 Maass Sauerstoff aufgenommen und ohne Wasser zu bilden 21 Maass Kohlensäure entwickelt; das Oel bildet eine durchsichtige Gallerte, welche auf Papier keinen Fettfleck macht. Saussure. Verhält sich gegen Phosphor wie Mohnöl. — Bildet ein gelbes *Chlornussöl* von Honigdicke, 1,111 spec. Gew. bei 12°, 27,19 Proc. Chlor haltend, nach Lefort = $C^{22}Cl^{2}H^{20}O^{4}$; ein ebenso gefärbtes *Bromnussöl* von 1,409 spec. Gew. bei 17°5, 46,8 Proc. Bromgehalt = $C^{22}Br^{2}H^{20}O^{4}$. Lefort. Das mit $^1/_5$ Maass *Schwefelsäure* von 1,475 bis 1,635 spec. Gew. geschüttelte Oel zeigt sich nach $^1/_4$ Stunde bräunlich bis braun gefärbt, bei gleicher Behandlung mit *Salpetersäure* von 1,18 spec. Gew. ist es nach 5 Minuten gelb, mit Salpetersäure von 1,22 oder 1,33 spec. Gew. roth gefärbt, syrupsdicke *Phosphorsäure* oder *Salpeterschwefelsäure* zu $^1/_5$ Maass damit geschüttelt, färben (letztere nach 2 Minuten) braungelb und dunkelbraun, Calvert. Durch Hinstellen mit weingeistigem *Ammoniak* wird sehr wenig Amid von 68° Erstarrungspunct erhalten. Carlet (*Par. Soc. Bull.* 1859, 1, 73). Liefert weiche Seife, wie Leinöl.

5. *Traubenkernöl.* — Aus dem Samen von *Vitis vinifera.* Das aus den frischen gewaschenen Kernen gepresste Oel ist farblos oder gelb, fast geruchlos, von süsslich gewürzhaftem Geschmack und 0,91 (0,9202 Hollandt) spec. Gew. Es bleibt bei — 6° flüssig, aber erstarrt bei — 11° butterartig. Hat trocknende Eigenschaften, wird an der Luft leicht gelb, dickflüssig, ranzig (und giftig. Hollandt). Beim Verseifen liefert es eine gelbgraue, sehr weiche Seife, die beim Destilliren mit Phosphorsäure flüchtige Säure übergehen lässt. Wird durch Digestion mit Bleioxyd zum Firniss. Löst sich nicht in kaltem absoluten Weingeist, leicht in heissem, nach allen Verhältnissen in Aether. J. Fontenelle (*J. Chim. méd.* 3, 66). Schweinsberg (*Mag. Pharm.* 22, 159). Landerer (*Repert.* 67, 108). Hollandt (*Pharm. Viertelj.* 1, 195).

6. *Oel der Tollkirschenkerne.* — Von *Atropa Belladonna.* Spec. Gew. 0,925, etwas dicker als Leinöl, wird bei — 16° sehr dick und trübe und erstarrt bei — 27°5. Geruchlos, schmeckt milde; ohne giftige Wirkung. Trocknet langsam. Schübler. Gelb, riecht schwach, dem Rapsöl ähnlich; austrocknend. Becher u. Buchner (*Repert.* 17, 88).

7. *Tabakssamenöl.* — Von *Nicotiana Tabacum.* Blassgrüngelb, von 0,9232 spec. Gew.; fast so dünn wie Hanföl und noch bei — 15° völlig flüssig. Geruchlos, von mildem Geschmack. Schübler.

8. *Bilsensamenöl.* — Von *Hyoscyamus niger.* Spec. Gew. 0,913, Brandis; farblos, ziemlich dünnflüssig; geruchlos, schmeckt milde, löst sich noch nicht ganz in 60 Th. kaltem absoluten Weingeist, reichlich in Aether. Brandis (*N. Tr.* 5, 1, 40). Ob trocknend ist nicht entschieden.

9. *Sonnenblumenöl.* — Vom Samen des *Helianthus annuus.* Blassgelb, von 0,9262 spec. Gew., dicker als Hanföl, dünner als Mohnöl; erstarrt bei — 16° zur weissgelben Masse. Trocknet langsam. Schübler.

10. *Oel aus dem Samen von Hesperis matronalis.* — Grünlich, mit der Zeit sich bräunend, von 0,9282 spec. Gew., bei — 15° noch völlig flüssig, fast geruchlos, leicht trocknend. Schübler.

11. *Leindotteröl.* — Vom Samen des *Myagrum sativum.* Hellgelb, spec. Gew. 0,9252 Schübler, 0,9282 Lefebvre, 0,9234 van Kerckhoff; dickflüssiger als Hanföl, wird bei — 15° sehr dickflüssig und erstarrt bei — 19° zur weissen Butter. Fast geruchlos und geschmacklos. Schübler. — Nach Henry (*J. Pharm.* 16, 71) gelb, von starkem Geruch und Geschmack, bei — 6° nicht erstarrend, aber bei starker Kälte gerinnend und nicht trocknend. Hält etwas schwefelblausaures Sinapin. Liefert weiche Seife.

12. *Kressensamenöl.* — Von *Lepidium sativum.* Braungelb, von 0,924 spec. Gew., verdickt und trübt sich bei — 6 bis 10° und gesteht bei — 15° zur gelben Masse; von besonderem Geruch und Geschmack. Trocknet langsam. Schübler.

13. *Kürbissamenöl.* — Von *Curcubita Pepo.* Blassgelb, von 0,9231 spec. Gew., nächst dem Ricinus- und Olivenöl das dickflüssigste Oel; erstarrt bei — 15° zur graugelben Masse; geruchlos, geschmacklos; langsam trocknend. Schübler.

14. *Oel von Madia sativa.* Tief gelb, dickflüssig. Spec. Gew. 0,935 bei 15°, nach der Reinigung 0,9286. Erstarrt nach Winckler bei — 10 bis 17°, nach Riegel bei — 22°5. Verschluckt in 5 Monaten 150 Maass Sauerstoff und wird dickflüssiger. Bildet in dünner Schicht an der Luft in 6 Monaten zähe, weisse Masse. Wird durch Salpetergas braunroth gefärbt; dauert die Einwirkung lange und setzt man darauf das Oel der Luft aus, so wird es fast farblos. Mit Bleioxyd längere Zeit digerirt, wird es fast farblos, verdickt sich und wird dem venetianischen Terperthin ähnlich. Riegel (*Jahrb. pr. Pharm.* 4, 345). Liefert beim Verseifen feste, bei 60° schmelzende Säure, wohl Palmitinsäure, und eine flüssige Säure, die der Oelsäure gleicht, aber zugleich trocknend zu sein scheint, vielleicht ein Gemenge. Letztere hält 76,0 Proc. C, 11 H und 13 O. Boussingault (*Compt. rend.* 14, 361). Das Oel von *Madia sativa* (dasselbe, welches Riegel und Boussingault untersuchten? Kr.) liefert beim Verseifen keine flüchtige Säure, Spuren einer Säure, deren Bleisalz in Aether löslich ist und eine feste Säure von 54 bis 55° Schmelzpunct, bei 52° zur blättrig-krystallischen Masse erstarrend. Diese hält im Mittel 75,6 Proc. C, 12,56 H und 11,84 O, im Silbersalz 52,76 C, 8,30 H, 32,14 AgO und 6,80 O, und ist $C^{32}H^{31}O^4$. Luck (*Ann. Pharm.* 54, 124). Die Säure Luck's ist ein Gemenge von Stearin- und Palmitinsäure, vielleicht mit einer 3. Säure. Heintz. (*Pogg.* 92, 600.)

15. *Wausamenöl.* — Von *Reseda luteola.* Dunkelgrün, von 0,9358 spec. Gew., besonders dünnflüssig, auch noch bei — 15°; von widrigem Geruch und Geschmack. Leicht trocknend. Schübler.

16. *Föhrensamenöl.* — Von *Pinus sylvestris. L.* Braungelb, von 0,9312 spec. Gew.; wird bei — 16° dicker, bei — 27°5 weisslich getrübt, bei — 30° fest; von schwachem Terpenthingeruch. Trocknet leicht. Schübler.

17. *Rothtannenöl.* — Aus den Samen von *Pinus Abies. L.* Spec. Gew. 0,9288; gelb, noch bei — 15° flüssig, von terpenthinartigem Nebengeschmack. Schübler.

18. *Weisstannenzapfenöl.* — Von *Pinus Picea. L.* Wird durch Auspressen des abgeflügelten Samens erhalten. Braungelb, von 0,926 spec. Gew., riecht angenehm balsamisch nach Tannen, schmeckt milde, gewürzhaft, macht hintennach etwas Brennen im Gaumen. Ist ein Gemisch von Harz und flüchtigem Oel der Fruchthülle mit fettem Oel des Albumens; letzteres ist schwer trocknend, aber leichter in absolutem Weingeist löslich, als andere Trockenöle. Zeller. (*Repert.* 65, 301; *N. Br. Arch.* 3, 294).

19. *Fettes Oel von Pinus Pinea. L.* — Wird aus den Nüsschen gepresst. Wasserhell, geruchlos, von 0,904 spec. Gew. Trocknet in dünner Schicht nicht ein. Wird durch Salpetergas ziemlich fest und krystallisch, etwas gelblich. Löst sich nur beim Sieden etwas in absolutem Weingeist, schon in 3 Maass kaltem absolutem Aether. Wurzer (*Repert.* 49, 234).

Brom- und chlorhaltige Oele.

Lefort. *N. J. Pharm.* 23, 278 und 342; Ausz. *Compt. rend.* 35, 734; *Inst.* 1852, 370; *J. pr. Chem.* 58, 139.

Bringt man fette Oele mit feuchtem Brom oder Chlor zusammen, so werden unter Freiwerden von Wärme und Salzsäure Producte gebildet, in denen ein Theil des Wasserstoffs durch die aequivalente Menge Brom oder Chlor ersetzt ist. Diese Producte betrachtet Lefort anscheinend als einfache chemische Verbindungen und ertheilt ihnen Formeln, welche mit der Thatsache, dass viele Oele in der Kälte feste Fette aussondern, und dass sie in Glycerin und verschiedene fette Säuren zerfallen, im Widerspruch stehen.

Darstellung der brom- und chlorhaltigen Oele. Man übergiesst das Oel mit 8 bis 10 Th. Wasser, erwärmt auf 50 bis 80° und leitet Chlor ein, so lange noch davon verschluckt wird. Bei Anwendung von Brom wird das Wasser anfangs kalt erhalten und erst gegen Ende erwärmt; man tropft Brom ein, so lange die Farbe noch verschwindet und nimmt überschüssiges Brom nöthigenfalls durch Zusatz von Oel fort. — Man wäscht das Product mit warmem Wasser, löst es in Aether, schüttet diese Lösung in warmes Wasser und trocknet das so von Säure befreite Oel bei 120°.

Die brom- und chlorhaltigen Oele sind dunkelgelb, schwerer als Wasser, dickflüssiger als das ursprüngliche Oel und von diesem verschieden riechend und schmeckend. — Sie verdicken sich an der Luft und werden bei 150° schwach braun. Sie kochen bei 200 bis 210° und färben sich dabei dunkelbraun, ohne dass Chlor oder Brom frei wird. Im verschlossenen Gefässe aufbewahrt werden sie erst nach längerer Zeit ranzig und sauer. Vergl. die Eigenschaften der Producte bei den einzelnen Oelen.

Stammkern $C^{32}H^{30}$.

Physetölsäure.

$$C^{32}H^{30}O^4 = C^{32}H^{30},O^4.$$

P. G. Hofstädter. *Wien. Acad. Ber.* 12, 765; *Ann. Pharm.* 91, 177; *Chem. Centr.* 1854, 808; *Chem. Gaz.* 1854, 465.

Gössmann u. Scheven. *Ann. Pharm.* 94, 230; Ausz. *J. pr. Chem.* 66, 83; *Pharm. Centr.* 1855, 568; *Chem. Soc. Qu. J.* 8, 279; *N. Ann. Chim. Phys.* 46, 230.

Caldwell u. Gössmann. *Ann. Pharm.* 99, 305; Ausz. *J. pr. Chem.* 70, 79; *Chem. Centr.* 1856, 892; *N. Ann. Chim. Phys.* 49, 111.

F. Hoppe. *J. pr. Chem.* 80, 112; Ausz. *Chem. Centr.* 1860, 625; *Chim. pure* 3, 158.

Hypogaesäure. — Von Hofstädter in Wallrathöl, von Gössmann u. Scheven im Oel von *Arachis hypogaea* (VIII, 8) entdeckt; Caldwell u. Gössmann halten die Einerleiheit beider Säuren nicht für erwiesen.

Bei der rasch erfolgenden Oxydation von Hoppe's Axinsäure, $C^{36}H^{28}O^4$, entsteht neben in Aether unlöslichem Aginin eine Säure, die durch Aether ausgezogen wird und beim Erkalten ihrer heiss gesättigten, weingeistigen Lösung

anschiesst. Sie bildet voluminöse Krystallblättchen, die auf dem Filter zum seidenglänzenden Ueberzug zusammenschrumpfen, leicht zum hellgelben Oel schmelzen, bei 35° erstarren und im Mittel 75,48 Proc. C, 11,81 H halten. — Diese Säure zersetzt sich im geschmolzenen Zustande an der Luft unter Ausscheidung brauner Harzflocken mit ranzigem Geruch, löst sich leicht in wässrigen Alkalien, hält im Barytsalz 60,21 Proc. C, 9,39 H und 20,63 BaO, im Silbersalz bei 15° 31,42 Proc. Silber (Rechnung 29,91 Proc. Ag). Sie ist nach HOPPE einerlei mit GÖSSMANN's Physetölsäure. Ein Glycerid dieser Säure (2 At. Glycerin + 3 At. Säure — 4 At. Wasser haltend) mit 72,8 bis 73,12 Proc. C, 10,87 bis 10,90 H entsteht bei der Oxydation des Axinfettes. HOPPE.

Aus dem Erdnussöl. Man löst die fetten Säuren des Oels in Weingeist, fällt mit essigsaurer Magnesia und Ammoniak Arachin- und Palmitinsäure, entfernt den Niederschlag und versetzt das Filtrat mit weingeistigem Bleizucker und Ammoniak. Man sammelt den Niederschlag nach einigen Tagen, presst aus, löst in Aether, schüttelt die ätherische Lösung mit wässriger Salzsäure, filtrirt das Chlorblei ab, schüttelt das Filtrat mit ausgekochtem Wasser, hebt die in der Ruhe wieder geschiedene Aetherschicht ab und entfernt den Aether durch Abdestilliren. Aus dem Rückstand schiessen in der Kälte gelbliche Krystalle an, die man durch Pressen und Umkrystallisiren aus Weingeist bei starker Kälte reinigt. Die Mutterlaugen liefern noch mehr Krystalle. GÖSSMANN u. SCHEVEN.

Aus dem Wallrathöl. Man löst die durch Kochen mit Kalilauge bereitete, durch Aussalzen gereinigte Seife des Wallrathöls in kochendem Weingeist, destillirt aus dem Filtrat den Weingeist ab, verdünnt mit Wasser und fällt mit ammoniakalischem Bleizucker. Der durch Decanthiren gewaschene, lufttrockne Niederschlag wird mit Aether übergossen, wo sich physetölsaures Bleioxyd, Aethal und unzersetzter Wallrath auflösen und die Bleisalze der festen Fettsäuren zurückbleiben. Man trennt die Lösung, destillirt einen Theil des Aethers ab, zerlegt den Rückstand mit Salzsäure, fügt zur ätherischen Lösung ammoniakalischen salzsauren Baryt, sammelt, wäscht den Niederschlag, trocknet ihn im Vacuum und entzieht ihm durch kalten Aether Aethal und Wallrath. Indem man den ungelöst gebliebenen physetölsauren Baryt wiederholt mit Weingeist von 93 Proc. auskocht und die erhaltenen Lösungen einzeln erkältet, fällt der aufgenommene Theil als weises Pulver nieder, das man bei Luftabschluss sammelt, mit Weingeist wäscht und sogleich im Vacuum trocknet. Es wird durch zweimaliges, in derselben Weise vorgenommenes Umkrystallisiren rein erhalten und durch Kochen mit wässriger Tartersäure zerlegt. HOFSTÄDTER.

Eigenschaften. Farblose, sternförmig gruppirte, geruchlose Nadeln, die bei 34 bis 35°, GÖSSMANN u. SCHEVEN, bei 30°, HOFSTÄDTER, schmelzen und bei 28° erstarren. HOFSTÄDTER.

	Bei 100°.		GÖSSMANN u. SCHEVEN. Mittel.
32 C	192	75,59	75,56
30 H	30	11,81	11,77
4 O	32	12,60	12,67
$C^{32}H^{30}O^4$	254	100,00	100,00

Der Cimicinsäure (VII, 1206) und Oelsäure ($C^{36}H^{34}O^4$) homolog.

Zersetzungen. 1. Physetölsäure wird an der *Luft* gelbroth, ranzig riechend und krystallisirt dann auch bei starker Kälte nur schwierig. GÖSSMANN u. SCHEVEN. Sie wird bei 100° im Luftbade gelb, thranig riechend und erniedrigt ihren Schmelzpunct auf 26°5. HOFSTÄDTER. — 2. Bei der *trocknen Destillation* lässt sie anfangs rothgelbe Flüssigkeit, dann gelbweisse krystallische Sebacylsäure (VII, 446) und endlich stinkendes Oel übergehen, während wenig Kohle bleibt. CALDWELL u. GÖSSMANN. HOFSTÄDTER, der nur kleine Mengen Physetölsäure destillirte, erhielt keine Sebacylsäure. — An der Luft veränderte Physetölsäure liefert weniger Sebacylsäure und weniger Gaeïdinsäure als reine. CALDWELL u. GÖSSMANN. — 3. Bildet mit *salpetriger Säure* Gaeïdinsäure (VII, 1240). CALDWELL u. GÖSSMANN. Auch diese Umwandlung war an HOFSTÄDTER's Säure nicht zu bemerken.

Verbindungen. Die Säure ist leicht verseifbar.

Barytsalz. — Darstellung VII, 1238. Aus der mit überschüssigem Ammoniak versetzten weingeistigen Säure fällt weingeistiger essigsaurer Baryt weisse Körner, die sich beim Erhitzen lösen und beim Erkalten wieder anschiessen. GÖSSMANN u. SCHEVEN.

	Im Vacuum.		HOFSTÄDTER. Mittel.	GÖSSMANN. u. SCHEVEN.
32 C	192	59,72	59,78	
29 H	29	9,02	9,26	
3 O	24	7,46	7,16	
BaO	76,5	23,79	23,80	24,07
$C^{32}H^{29}BaO^4$	321,5	100,00	100,00	

Kupferoxydsalz. — Weingeistiges essigsaures Kupferoxyd scheidet aus der weingeistigen ammoniakalischen Säure erst beim Erkälten lebhaft blaue Krystallkörner, unveränderlich beim Trocknen. Diese sintern bei 75° zum durchscheinenden Wachs zusammen; sie lösen sich leicht in Weingeist. GÖSSMANN u. SCHEVEN.

	Bei 100°.		GÖSSMANN u. SCHEVEN. Mittel.
32 C	192	67,37	67,27
29 H	29	10,18	10,39
3 O	24	8,42	
CuO	40	14,03	
$C^{32}H^{29}CuO^4$	285	100,00	

Physetölsäure löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Physetölvinester.

$$C^{36}H^{34}O^4 = C^4H^5O,C^{32}H^{29}O^3.$$

GÖSSMANN u. SCHEVEN. *Ann. Pharm.* 94, 234.

Hypogaeasaures Aethyloxyd.

Die Lösung der Physetölsäure in Weingeist von 95 Proc. wiederholt mit Salzsäuregas gesättigt und erwärmt scheidet den Vinester aus, den man mit Wasser von anhängender Salzsäure, durch

Waschen mit kleinen Mengen Weingeist von unveränderter Physetölsäure befreit und im Kohlensäurestrom bei 100 bis 120° trocknet.

Gelbes, geruchloses Oel, leichter als Wasser, aber in Weingeist untersinkend. Nicht unzersetzt flüchtig. — Löst sich sehr wenig in Weingeist.

			Gössmann u. Scheven. Mittel.
36 C	216	76,59	76,73
34 H	34	12,05	11,95
4 O	32	11,36	11,32
$C^4H^5O,C^{32}H^{29}O^3$	282	100,00	100,00

Gaeïdinsäure.

$$C^{32}H^{30}O^4 = C^{32}H^{30},O^4.$$

Caldwell u. Gössmann. *Ann. Pharm.* 99, 307; Ausz. *J. pr. Chem.* 70, 79; *Chem. Centr.* 1856, 892; *N. Ann. Chim. Phys.* 49, 111; *Lieb. Kopp* 1856, 494.

Man leitet Salpetrigsäuregas in Physetölsäure, so lange die Masse noch fester wird, presst aus und krystallisirt aus Weingeist um, so lange der Schmelzpunct sich noch erhöht.

Farblose, krystallische Masse, die bei 38° schmilzt, beim Erkalten strahlig-krystallisch erstarrt und in höherer Temperatur unverändert verdampft. Geruchlos. Luftbeständig.

			Caldwell u. Gössmann. Mittel.
32 C	192	75,59	75,46
30 H	30	11,81	11,97
4 O	32	12,60	12,57
$C^{32}H^{30}O^4$	254	100,00	100,00

Isomer mit Physetölsäure, verhält sich zu dieser wie Elaïdinsäure zu Oelsäure.

Löst sich nicht in *Wasser*.

Gaeïdinsaures Natron. — Man löst die Säure in wässrigem kohlensauren Natron, verdunstet und zieht das Salz mit absolutem Weingeist aus, wo die Lösung beim Erkalten zur durchscheinenden Gallerte erstarrt. Aus verdünnten Lösungen werden Krystallblätter erhalten.

Gaeïdinsaures Kupferoxyd. — Aus dem wässrigen Natronsalz fällt Kupfervitriol blaugrünen, wenig krystallischen Niederschlag, der sich schwierig in Weingeist löst und daraus in Körnern anschiesst. Schmilzt etwas über 120° ohne Zersetzung.

			Caldwell u. Gössmann.
32 C	192	67,36	67,24
29 H	29	10,17	10,27
3 O	24	8,42	8,66
CuO	40	14,05	13,83
$C^{32}H^{29}CuO^4$	285	100,00	100,00

Gaeïdinsaures Silberoxyd. — Aus dem Natronsalz durch Fällen mit Silbersalpeter. — Weisses, amorphes Pulver, das sich beim Auswaschen und besonders beim Erhitzen mit Wasser, Weingeist oder Aether schwärzt, ohne sich zu lösen.

Gaeïdinsäure löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Gaeïdinvinester.

$$C^{36}H^{34}O^{4} = C^{4}H^{5}O,C^{32}H^{29}O^{3}.$$

CALDWELL u. GÖSSMANN. *Ann. Pharm.* 99, 310.

Gaeïdinsaures Aethyloxyd.

Man leitet Salzsäuregas in die Lösung von Gaeïdinsäure in absolutem Weingeist, fällt nach 12 Stunden mit Wasser und unterwirft das ausgeschiedene Gemenge von Gaeïdinvinester mit freier Säure nochmals derselben Behandlung. Das Product ist zu waschen und bei 100° im Wasserstoffstrome zu trocknen.

Blättrige, krystallische, farblose Masse, die bei 9 bis 10° schmilzt und bei höherer Temperatur unverändert destillirt. Geruchlos Leichter als Wasser, schwerer als Weingeist.

			CALDWELL u. GÖSSMANN.
36 C	216	76,59	76,37
34 H	34	12,05	12,19
4 O	32	11,36	11,44
$C^{4}H^{5}O,C^{32}H^{29}O^{3}$	282	100,00	100,00

Löst sich schwierig in *Weingeist.*

Anhang zu Physetölsäure.

Thrane.

1. *Wallrathöl.* — Findet sich mit dem Wallrath, von dem es mechanisch getrennt wird, in eigenen Hirnbehältern des *Physeter macrocephalus.*

Vom mitaufgenommenen Wallrathfett durch Herauskrystallisiren möglichst befreit, ist es neutral, bei 18° noch flüssig, sehr schwierig durch Kali zu verseifen und liefert dabei dieselben Fettsäuren wie Wallrathfett, statt des Aethals ein bei 20° schmelzbares, nicht saures Product. CHEVREUL (*Recherches* 237). Das Wallrathöl scheint dem Wallrathfett isomer zu sein. STENHOUSE. — Das bei Mittelwärme vom Wallrathfett abgelaufene Oel erstarrt bei 0° fast ganz zur festen lichtbraunen Masse wegen Gehalt an Wallrathfett. Beim Verseifen lässt es Ammoniak mit Spuren Trimethylamin übergehen, es werden dabei Physetölsäure (VII, 1237), Baldriansäure, kleine Mengen fester Fettsäuren und wenig Glycerin erhalten. HOFSTÄDTER.

Verdunstet man die Mutterlaugen, welche beim Umkrystallisiren von Aethal (vergl. unten) aus Weingeist erhalten werden, so schiesst anfangs noch Aethal an, auch können nach dem Uebersättigen mit Ammoniak durch essigsauren Baryt noch fette Säuren gefällt werden. Ist endlich durch Eindampfen, wiederholtes Auskrystallisiren und Erkälten möglichst viel Aethal, durch Kochen mit verdünnter Salzsäure auch anhängender Baryt und Ammoniak und durch Kalilauge der Rest der fetten Säure entfernt, so bleibt ein Oel zurück, das bei 10 bis 12° nicht krystallisch erstarrt, bei 100° langsam in weissen Nebeln verdampft und

bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung übergeht. Dieses hält im Mittel 76,0 Proc. C, 12,82 H und 11,18 O, also gleiche Atome Kohle und Wasserstoff, aber ist noch unrein. Heintz. Aus den fetten Säuren des Wallraths schied Heintz noch ein anderes neutrales butterartiges Fett mit 74,17 Proc. C, 11,63 H und 14,20 O.

2. *Wallfischthran.* — Aus dem Speck von *Balaena misticetus* u. A. Ein von Chevreul untersuchter Thran von 0,927 spec. Gew. bei 20° war bräunlich, setzte noch über 0° Talg ab und hielt Oelfett, Margarinfett und wenig Delphinfett (Valerin). — Wird bei längerem Erhitzen auf 182° schwarz und weiter verändert. Bostock (*Thoms. Ann.* 17, 46). Färbt sich mit Vitriolöl rothgelb. Bildet mit wässrigem salpetersaurem Quecksilberoxydul eine gelbe Salbe, die sich in einigen Stunden bräunt. Lescallier. Liefert mit Alkalien eine weiche Seife. Löst arsenige Säure und Bleioxyd. — Spec. Gew. 0,924 bei 15°, Lefebvre, des Südseethrans 0,9195, des Faröer 0,9293 bei 11°. Scharling.

Der durch Erkälten auf 0° und Filtriren vom festen Fett geschiedene Thran reagirt nicht sauer und löst sich bei 75° in 0,82 Th. Weingeist von 0,795 spec. Gew., welche Lösung sich bei 63° trübt. Er bildet mit Kalihydrat schnell eine braune, in Wasser lösliche Seife, Baldriansäure, Oelsäure, Margarinsäure und braunen Farbstoff haltend; das abgeschiedene Glycerin ist braun, angenehm schmeckend. — Das beim Erkälten des Thrans niedergefallene feste Fett, durch Auflösen in heissem Weingeist und Erkälten meist gereinigt, gesteht nach dem Schmelzen bei 21 bis 27°, löst sich in 1,8 Th. heissem Weingeist von 0,795 spec. Gew. und krystallisirt daraus theilweis in weissen Nadeln. Beim Verseifen liefert es Margarinsäure und Oelsäure, eine Spur Baldriansäure, 7 Proc. Glycerin und 4 Proc. einer braunen, bei 100° nicht schmelzenden Materie, die ohne Rückstand verbrennt und sich völlig in kochendem Weingeist löst. Chevreul (*Ann. Chim. Phys.* 7, 373; auch *Recherches* 297).

Stinkender Thran wird durch Einleiten von auf 160° erhitztem Wasserdampf geruchlos und bleibt mehrere Monate oder länger so. Scharling (*J. pr. Chem.* 50, 377). — *Chlor* schwärzt Fischthran sogleich. Chateau (*Mulh. Soc. Bull.* 31, 416). — Erhitzt man 5 Maass Wallfischthran mit 1 Maass Natronlauge von 1,34 spec. Gew. zum Kochen, so wird eine rothe Flüssigkeit gebildet. Zu 5 Maass mit 1 Maass Schwefelsäure von 1,475 spec. Gew. geschüttelt, färbt sich der Thran nach 15 Minuten schwach roth, dunkler mit Säure von 1,53 und dunkelbraun mit solcher von 1,635 spec. Gew. Salpetersäure von 1,18 oder 1,22 spec. Gew. statt der Schwefelsäure angewandt, färbt nach 5 Minuten hellgelb, solche von 1,23 spec. Gew. roth, syrupsdicke Phosphorsäure färbt (erst beim Erwärmen, Chateau) dunkelroth. Calvert (*J. pr. Chem.* 61, 354). — Mit weingeistigem Ammoniak bildet Wallfischthran viel Amid von 85° Erstarrungspunct. Carlet (*Par. Soc. Bull.* 1, 73).

3. *Seehundsthran. Robbenthran.* — Dickflüssig, häufig dunkelbraun, riecht am unerträglichsten. Davidson (*Ed. J. of Sc.* 7, 97). Spec. Gew. des hellen 0,9817, des dunklen 0,9303 bei 11°. Scharling. Zeigt mit Natronlauge, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. die Färbungen des Wallfischthrans, aber röthet sich auch mit Salpetersäure von 1,18 und 1,22 spec. Gew. Calvert. Bildet mit weingeistigem Ammoniak viel bei 82° schmelzendes Oleïnamid. Rowney (*J. pr. Chem.* 67, 160).

4. *Haifischthran.* — Von *Squalus maximus.* Schwach gelb, von 0,870 bis 0,876 spec. Gew., riecht widrig. Erstarrt bei einigen Graden unter 0° nicht. Hält 82,77 Proc. C und 12,96 H, auch viel Jod. Liefert bei der trocknen Destillation gelbes Oel von Acroleingeruch, keine Sebacylsäure. Scheint eine besondere Oelsäure zu enthalten. Ronalds (*Chem. Gaz.* 1852, 420; *J. pr. Chem* 57, 478).

5. *Seekalbsthran* ist dünner als Wallfischthran, blassbraun, durchsichtig, von 0,926 spec. Gew. bei 11°, Scharling; er gibt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure allmählich einen Niederschlag. Davidson. — *Aeschenfett*, von *Salmo Thymailus* ist gelb, milde, von schwachem Fischgeruch. — *Toulourouoel* von *Pagurus Latro* ist braungelb und meist ranzig.

6. *Pilchardöl.* Wohl von *Clupea Pilchardus.* Gelblich, klar, dem blanken Leberthran ähnlich, riecht thranartig. Hält Olein, etwas Harz, flüchtige Säure, der Valeriansäure ähnlich, und Jod. Brandes (*N. Br. Arch.* 16, 85).

7. *Meerschweinthran.* — Von *Delphinus Phocaena.* Durch Erhitzen des Bauchspecks mit Wasser. Von 0,937 spec. Gew. bei 16°, blassgelb, Lackmus nicht röthend. Verliert seinen Geruch nach frischen Sardellen an Luft und Licht, wobei er sich dunkler färbt, dann fast farblos wird, durch Freiwerden von Baldriansäure saure Reaction annimmt. Besteht aus Oelfett, erst bei — 15° erstarrend, Margarinfett und Baldrianfett (V, 593). Chevreul. Dieses Baldrianfett ist einerlei mit dem durch Erhitzen von Baldriansäure mit Glycerin entstehenden. Berthelot (*N. Ann. Chim. Phys.* 41, 253; *Chim. organ.* 2, 87). Aus 100 Th. Thran werden 16 Th. baldriansaurer Baryt, 14 Th. Glycerin und 82,2 Th. Margarin- und Oelsäure erhalten. Bildet mit 5 Th. kochendem Weingeist von 0,821 spec. Gew. eine Lösung, die sich beim Entfernen vom Feuer augenblicklich trübt, mit 1 Th. Weingeist eine beständigere Lösung, die jede weitere Menge Thran aufzunehmen vermag. Mischt man die weingeistige Lösung mit Wasser und destillirt, so bleiben im Wasser etwas Baldriansäure, eine Materie von Fischgeruch und ein gelber Farbstoff gelöst. Chevreul (*Recherches* 287).

8. *Delphinthran.* — Von *Delphinus globiceps.* Blassgelb, von 0,918 spec. Gew. bei 20°, röthet nicht Lackmus. Hält Wallrathfett, Baldrianfett, Oelfett, Riechstoffe und gelben Farbstoff. — Setzt bei + 5°, dann noch bei — 3° Krystalle von Wallrathfett ab; das übrig bleibende Oel von 0,924 spec. Gew. ist gelb, gesteht bei 15° zur weichen Masse, die bei 20° völlig flüssig ist. — Beim Verseifen werden aus 100 Th. Thran erhalten: Baldriansäure, 12,6 Proc. braungelbes Glycerin, 66,8 Proc. Gemisch von Margarinsäure, Oelsäure und Aethal. — 100 Th. des vom Wallrathfett befreiten Thrans liefern 34,6 Th. baldriansauren Baryt, 15 Th. Glycerin mit Riech- und Farbstoff, 51,7 Th. Margarin- und Oelsäure und 14,3 Th. Aethal, dem ein zweiter nicht saurer Stoff von 27° Schmelzpunct beigemengt ist. — 100 Th. Weingeist von 0,812 spec. Gew. lösen bei 70° 110 Th. Delphinthran, die Lösung trübt sich bei 52°; 100 Th. Weingeist von 0,795 spec. Gew. lösen bei 20° 123 Th. desselben, von dem durch Erkälten vom Wallrathfett befreiten Delphinthran lösen 100 Th. kochender Weingeist von 0,82 spec. Gew. 149,4 Th., die Lösung röthet Lackmus, welche Röthung durch Zusatz von Wasser verschwindet. Chevreul (*Ann. Chim. Phys.* 7, 264; 22, 374; *Recherches* 291).

9. *Leberthran.* — *Stockfischthran. Huile de foie de morue. Oleum jecoris Aselli. Cod-oil.* Wird aus den Lebern verschiedener Gadusarten erhalten, insbesondere vom Dorsch (*Gadus Cellarius*), Sey (*G. carbonius*), Hayfisch (*G. Pollachius*). de Jongh. Die Leber der Fische wird der Sonne ausgesetzt, wo der helle Thran ausfliesst, dann nach 8 bis 14 Tagen Fäulniss eintritt und brauner Thran erhalten wird. Marder. — a. *Brauner Leberthran.* Dunkelbraun, im durchfallenden Lichte grünlich, in dünnen Schichten durchsichtig. Spec. Gew. 0,929 bei 17°5, de Jongh, 0,928 bei 15°5, Marder; riecht eigenthümlich, unangenehm brenzlich und bitter, kratzt im Schlunde und röthet Lackmus schwach. de Jongh. Scheidet bei — 13° kein festes Fett ab. Marder. Löst sich in 17 bis 20 Th. kaltem und heissem absolutem Weingeist. de Jongh. Löst sich bei 71° in 1 Th. Weingeist von 0,846, die Lösung trübt sich bei 62° und scheidet bei 48° Thran ab. Marder. — b. *Braunblanker.* Von der Farbe des Ma-

lagaweins; spec. Gew. 0,924, riecht eigenthümlich, nicht unangenehm, schmeckt fischartig, im Schlunde anhaltend kratzend, röthet stark Lackmus. Löst sich in 31 bis 36 Th. kaltem, 13 Th. kochendem absoluten Weingeist. DE JONGH. — c. *Blanker, heller.* Goldgelb, spec. Gew. 0,923 bei 17°5, DE JONGH, 0,928 bei 15°5, MARDER, reagirt und schmeckt wie b, riecht schwächer. Setzt bei — 13° ein weisses Fett ab. MARDER. Löst sich in 40 Th. kaltem, 22 bis 30 Th. kochendem absoluten Weingeist. DE JONGH (*Scheik. Onderzoek vierde Stuck*, 336; Ausz. *Ann. Pharm.* 48, 362). — Dorschleberthran zeigt bei 11° 0,9313 spec. Gew. SCHARLING.

Leberthran hält der Hauptmasse nach Oelfett und Margarinfett, daneben etwas freie Buttersäure, Essigsäure, Bestandtheile der Galle, Gaduin und andere eigenthümliche Substanzen, gegen 1 Proc. Salze und etwas freien Phosphor. DE JONGH. Er hält Jod, Brom, Phosphor und Schwefel. Vergl. unten. WAGNER fand von flüchtigen Säuren Buttersäure und Caprinsäure, aus trübem Leberthran hatte sich LUCK's Gadinsäure geschieden. — Vergl. Analysen des Leberthrans von MARDER (*N. Br. Arch.* 13, 153), DE JONGH (*Ann. Pharm.* 48, 362), RIEGEL (*N. Br. Arch.* 70, 23); WINCKLER's Ansichten über Leberthran (*J. pr. Pharm.* 25, 110).

Schüttelt man Leberthran mit Wasser, so zeigt dieses Gehalt an freier Säure, an Harz, das sich beim Verdunsten abscheidet, und an Gallustinctur fällenden Stoffen. MARDER. Kochendes Wasser entzieht braunem Leberthran 1,26 Proc., hellem 0,6 Proc. Extract, durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Aether, absolutem und wässrigem Weingeist weiter zu zerlegen, wobei der Aether Gallensäuren, der absolute Weingeist Gallenfarbstoffe, der Weingeist von 30° B. einen glänzenden schwarzen Körper aufnimmt, der sich in Alkalien, Vitriolöl und heisser Essigsäure löst und dessen weingeistige Lösung Barytwasser und Bleizucker braun fällt. Das hierbei vom wässrigen Leberthranextract ungelöst Gebliebene hält noch organische Substanz nebst Salzen, die frei von Kali und Jod sind. DE JONGH.

Phosphor und Schwefel finden sich in organischer Verbindung im Leberthran. GOBLEY (*N. J. Pharm.* 6, 25). Jod findet sich nach HERBER (*Ann. Pharm.* 31, 94), DE JONGH u. A. in jedem echten Leberthran, nach CHEVALLIER und DONAVAN (*J. Chim. méd.* 23, 128 u. 136) ist es kein konstanter Bestandtheil. HERBERGER (*Jahrb. pr. Pharm.* 2, 178) fand meistens, jedoch nicht immer Jod und Brom (deren Menge er bestimmte), zuweilen Jod ohne Brom, in anderen Fällen keins von beiden. Vergl. auch BLEY und BRANDES (*N. Br. Arch.* 13, 156), WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 24, 145), CHEVALLIER (*J. Chim. méd.* 22, 695), L. GMELIN (*Ann. Pharm.* 29, 218 u. 31, 321). GIRARDIN u. PREISSER (*Compt. rend.* 14, 618), sowie MARDER (*N. Br. Arch.* 13, 153) und KÜMMELL (*N. Br. Arch.* 32, 99), welche letzteren beiden kein Jod im Leberthran zu finden vermochten. — Wasser, Weingeist und Aether entziehen das Jod und Brom nicht, HERBERGER, während doch Weingeist dem Leberthran zugesetztes Jodkalium aufnimmt. STEIN (*J. pr. Chem.* 21, 306). Verkohlt man den Leberthran behutsam, so finden sich im Rückstande Brom und Jod, doch weniger als der Thran hielt. HERBERGER. Beim Verseifen geht das Jod in die Unterlauge über, L. GMELIN; beim Verseifen, Fällen der wässrigen Kaliseife mit Bittersalz und Filtriren geht es in das Filtrat über, es ist durch Verkohlen der Magnesiaseife und Ausziehen mit Salpetersäure nicht nachweisbar. GRÄGER (*N. Br. Arch.* 26, 60). Das Jod geht weder in die Unterlaugen noch beim Zersetzen der Seife in die saure Flüssigkeit über, sondern bleibt bei den Fettsäuren. STEIN. Es lässt sich nur durch Verseifung und Verkohlung der Seife nachweisen. DE JONGH. Auch LUDWIG (*Apoth. Ver. Zeit.* 1, 181) erhielt einerseits jodfreies Glycerin, andererseits jodhaltige Seife. — WINCKLER's Angabe (*Jahrb. pr. Pharm.* 25, 110), Leberthran liefere beim Verseifen mit Kalihydrat oder Bleioxyd kein Glycerin, sondern statt dessen WINCKLER's Propyloxyd oder Propylsäure, stimmt weder mit früheren Versuchen DE JONGH's und MARDER's, noch fand sie LUDWIG bestätigt.

Verseift man den mit Wasser erschöpften Leberthran, zerlegt die Natronseife mit Bleizucker und erschöpft das Bleisalz mit Aether, so bleibt margarinsaures Bleioxyd ungelöst, während der Aether ausser ölsaurem Bleioxyd DE JONGH's *Gaduin* aufgenommen hat. Man verwandelt das ölsaure Bleioxyd wieder in Natronsalz, löst in heissem Weingeist von 30° B. und erkältet auf 0°, wo das Gaduin gelöst bleibt und durch Schwefelsäure aus der Lösung geschieden wird. Dieses Gaduin ist eine dunkelbraune, zerreibliche, geruch- und geschmacklose Säure, die sich nicht in Wasser und Salpetersäure, aber in Vitriolöl mit rother Farbe löst und durch Wasser oder Alkalien wieder gefällt wird. Sie riecht beim Verbrennen nach Essigsäure und Leberthran, hält 68,91 Proc. C, 7,51 H und 23,58 O; im Bleisalz 51,73 C, 5,49 H, 27,31 PbO; im Silbersalz 50,21 C, 5,37 H, 27,63 AgO. DE JONGH gibt die Formeln $C^{35}H^{23}O^{9}$ und $C^{35}H^{22}MO^{9}$.

Der trübe Rest eines hellbraunen Leberthrans setzte nach vorgängigem Erwärmen bei 5° grosse Krystallblätter ab, die auf Leinen gesammelt, gepresst, mit Kalilauge verseift, durch Aussalzen der Seife, Zerlegen ihrer wässrigen Lösung mit Bleiessig, Ausziehen des Bleipflasters mit Aether und Zerlegen mit warmer wässriger Salzsäure gereinigt wurden. Sie sind LUCK's *Gadinsäure*, nach dem Entfärben mit Thierkohle und dem Umkrystallisiren aus Weingeist in glänzenden, dünnen Blättern anschiessend, die bei 63 bis 64° schmelzen, bei 60° ausgezeichnet langnadlig erstarren. — Das Kalisalz bildet grosse glänzende Blätter. Das Barytsalz hält im Vacuum 57,22 Proc. C, 9,58 H, 7,75 O und 25,45 BaO; das Silbersalz 50,85 Proc. C, 8,34 H, 6,86 O und 33,95 AgO, mit LUCK's Formel der Säure $C^{30}H^{29}O^{4}$ nahe übereinstimmend. Die Säure löst sich schwierig in kaltem, leicht in heissem Weingeist. LUCK (*N. Jahrb. Pharm.* 6, 249; *Chem. Centr.* 1857, 191). Diese Angaben passen weder auf eine der übrigen Fettsäuren, noch auf ein Gemenge von mehreren bekannten. KR.

In verschlossener Flasche 10 Jahre aufbewahrter Leberthran hielt 77,44 Proc. C, 11,27 H und 11,29 O, derselbe 10 Jahre bei Luftzutritt hingestellt hielt 72,71 Proc. C, 10,14 H und 17,15 O, hatte also 5,52 Proc. seines Gewichts, oder sein 51,6 faches Maass Sauerstoff angenommen. Hierbei war der Thran dickflüssig und trübe geworden. ATTFIELD (*Chem. News* 2, 99; *Chim. pure* 2, 433; *Lieb. Kopp* 1860, 325). — *Vitriolöl* färbt Leberthran schwarz. GIRARDIN u. PREISSER. Das Gemenge von 2 Th. Vitriolöl mit 1 Th. Leberthran erhitzt sich, wird blutroth, nach mehreren Tagen schwarz und dick und riecht nach schwefliger Säure. MARDER. Einige Tropfen Vitriolöl färben Leberthran violett, roth, braun und endlich schwarz, Seehunds- und Wallfischthran wird sogleich braun und schwarz. KÜMMELL (*N. Br. Arch.* 32, 99). Das durcheinander geschüttelte Gemenge von 5 Maass Leberthran und 1 Maass Schwefelsäure von 1,475 oder 1,53 spec. Gew. ist nach 15 Minuten purpurfarben, das mit Schwefelsäure von 1,635 dunkelbraun. Salpetersäure von 1,22 spec. Gew. statt der Schwefelsäure angewandt färbt den Thran nicht, Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. röthet, so auch syrupsdicke Phosphorsäure, während Salpeterschwefelsäure bräunt. CALVERT (*J. pr. Chim.* 61, 354).

Beim Vermischen von Leberthran mit Vitriolöl und Erhitzen des Gemenges mit überschüssigem Alkali wird Geruch nach Rautenöl entwickelt; das mit Wasser verdünnte Gemenge lässt beim Destilliren hellgelbes Oel von Geruch nach Raute übergehen, leichter als Wasser und bei etwa 300° siedend. Ist das Gemenge von Leberthran und Vitriolöl einige Tage aufbewahrt, so liefert es beim Destilliren mit Kalk und Wasser milchiges Destillat von Geruch nach Krausemünze. WAGNER (*J. pr. Chem.* 46, 155). Vergl. VII, 442. — Beim Destilliren von Leberthran mit Kalilauge wird Wasser von Thrangeruch erhalten, WINCKLER's Propyloxyd haltend. WINCKLER. — Leberthran färbt sich beim Erhitzen mit $^{1}/_{5}$ Maass Natronlauge von 1,34 spec. Gew. roth. CALVERT.

Mit weingeistigem Ammoniak bildet er viel Amid von 80° Schmelzpunct. CARLET. ROWNEY (*J. pr. Chem.* 67, 160) erhielt wenig Amid von 93° Schmelzpunct, bei 91° fest und durchsichtig, im Mittel 75,69 Proc. C, 12,99 H und 4,35 N haltend, leicht löslich in Weingeist.

10. *Thran der Rochenleber.* — Durch Kochen der Leber von *Raya cavata* und *batis* mit Wasser. Blassgelb, riecht nach frischem Wallfischöl. Spec. Gew. 0,928. Neutral. Setzt an der Luft eine weisse Materie ab, rascher beim Einleiten von Chlor. Färbt sich mit Vitriolöl dunkelroth, nach ¼ständigem Hinstellen und Umrühren hellviolett. 100 Th. Weingeist von 89 Proc. lösen bei 10° 1,5 Th., beim Sieden 14,5 Th. Oel; 100 Th. hochender Aether lösen 88 Th., von dem sich das meiste beim Erkalten absetzt. — Beim Verseifen werden Oelsäure, Margarinsäure, Glycerin und Delphinsäure von widrigem Geruch erhalten. Hält im Liter 0,18 Gramm Jodkalium. Girardin u. Preisser (*N. J. Pharm.* 1, 503; *Compt. rend.* 14, 618; *J. pr. Chem.* 26, 399). Vergl. Gobley (*N. J. Pharm.* 5, 306), der im Liter 0,21 Gr. Jodkalium fand. Der Thran hält Phosphor und Schwefel. Gobley (*N. J. Pharm.* 6, 25; *J. pr. Chem.* 33, 374).

11. *Aalquappenfett.* — Aus der Leber von *Gadus Lota.* Schwach gelb, riecht schwächer als Thran. Hält weder Jod noch Brom. Herberger (*Jahrb. pr. Pharm.* 2, 178).

Sauerstoffkern $C^{32}H^{26}O^4$.

Digitaliretin.

$$? \; C^{32}H^{26}O^6 = C^{32}H^{26}O^4,O^2.$$

Walz. *N. Jahrb. Pharm.* 9, 304; ferner 10, 326.

Vergl. Digitalin.

Bildung. 1. Digitaletin zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Digitaliretin und Zucker, während zugleich Paradigitaletin gebildet wird. — 2. Beim Kochen von Digitalin mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Zucker und Digitaletin, welches letztere dann nach 1 weiter zerfällt.

Darstellung. Werden 4 Gr. Digitaletin mit 200 Gr. Wasser und 6 Gr. Vitriolöl mehrere Tage oder so lange gekocht, als sich im Bodensatz noch unzersetztes (in kaltem Weingeist schwer lösliches) Digitaletin vorfindet, so scheidet sich gelbes Harz aus, das mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und mit absolutem Aether behandelt, an diesen Digitaliretin abgibt, die Hälfte vom angewandten Digitaletin betragend, während 0,52 Gr. Paradigitaletin als gelblich braunes Pulver zurückbleiben. Durch freiwilliges Verdunsten des Aethers wird das Digitaliretin als lockeres Pulver erhalten.

Kocht man 304 Th. Digitalin in der 20fachen Menge Wasser gelöst mit 500 Th. Vitriolöl bis zur vollständigen Zersetzung, wäscht den Niederschlag zur Entfernung der anhängenden Säure und behandelt ihn in Weingeist gelöst mit Bleiessig, so wird eine farblose Lösung erhalten, die (nach Entfernung des Bleis? Kr.) zur blumenkohlartigen, undeutlich krystallischen Masse eintrocknet. Diese giebt beim Behandeln mit absolutem Aether an diesen 130 Th. Digitaliretin ab, während 59 Th. Paradigitaletin ungelöst bleiben.

Gelbweisses Pulver von bitterem, nicht scharfem Geschmack, bei 60° zum Harze schmelzend.

Berechnung nach WALZ.						Walz. Mittel. a.	b.
32 C	192	72,18	40 C	240	71,42	72,10	72,10
26 H	26	9,77	32 H	32	9,52	9,80	9,81
6 O	48	18,05	8 O	64	19,06	18,10	18,09
$C^{32}H^{26}O^{6}$	266	100,00	$C^{40}H^{32}O^{8}$	336	100,00	100,00	100,00

a. Aus Digitaletin, b. aus Digitalin erhalten.

WALZ schwankt zwischen beiden Formeln. Nimmt man die erstere an, so lässt sich das Zerfallen des Digitalins durch die Annahme erklären, es entstehe zuerst Zucker und Digitaletin ($C^{56}H^{48}O^{28} = C^{12}H^{10}O^{10} + C^{44}H^{38}O^{18}$), welches dann durch weiteres Kochen entweder wieder zerfalle in Digitaliretin und Zucker ($C^{44}H^{38}O^{18} = C^{32}H^{26}O^{6} + C^{12}H^{12}O^{12}$) oder in Paradigitaletin und Wasser ($C^{44}H^{38}O^{18} = C^{44}H^{34}O^{14} + 4HO$). Bei Annahme dieser Formeln wird die Zusammensetzung der Schärfen A und B (VII, 470) durch die Formeln $C^{32}H^{26}O^{6},2HO$ und $C^{32}H^{26}O^{6},3HO$ ausdrückbar, während dieselben bei Annahme der 2. Formel ($C^{40}H^{32}O^{8}$) die Formeln $C^{40}H^{32}O^{8} + 2HO$ und $+ 3HO$ erhalten.

Wird durch concentrirte *Salpetersäure* rasch mit dunkelgelber Farbe gelöst, und bleibt beim Verdunsten als goldgelbe Nitroverbindung zurück.

Löst sich nicht in *Wasser*, in *Vitriolöl* mit rothgelber Farbe, durch Wasser fällbar, nicht in *Salzsäure*, *Ammoniak* oder *Kalilauge*.

Löst sich in *Weingeist* und *Aether*.

Glucoside des Digitaliretins.

1. Digitaletin.

$$?C^{44}H^{38}O^{18} = C^{32}H^{26}O^{6},C^{12}H^{12}O^{12}.$$

WALZ. *Jahrb. pr. Pharm.* 21, 33. — *N. Jahrb. Pharm.* 8, 322; ferner 9, 307; ferner 10, 319.
DELFFS. *N. Jahrb. Pharm.* 9, 26.

Früher von WALZ *Digitalin* genannt und an den angegebenen Orten meistens mit diesem Namen bezeichnet. Vergl. Digitalin.

Vorkommen. In der *Digitalis purpurea* und *lutea*.

Darstellung. A. *Aus Digitalisblättern.* Befreit man vorsichtig getrocknete und gepulverte Digitalisblätter durch vollständiges Ausziehen mit Aether von Chlorophyll, und erschöpft das Ungelöste mit Weingeist, so erzeugt weingeistiger Bleizucker in der letzteren Tinctur starken gelbgrünen Niederschlag und das vom überschüssigen Bleizucker mit Hydrothion befreite, mit Thierkohle entfärbte Filtrat lässt bei freiwilligem Verdunsten über Vitriolöl Digitaletinkrystalle und Warzen anschiessen, 0,43 Proc. vom Gewicht der angewandten Blätter betragend. WALZ. In der Mutterlauge bleibt Digitalin gelöst, durch Ausfällen mit Gerbsäure, Auflösen des Niederschlages in Weingeist, Digeriren der weingeistigen Lösung mit Bleioxydhydrat bis alle Gerbsäure gefällt ist, und Verdunsten des Filtrats zu gewinnen. Dem so erhaltenen Digitalin entzieht Aether nur Spuren Schärfe und Fett. WALZ.

B. *Aus rohem Digitalin.* 1. Man entzieht rohem Digitalin (VII, 1251) mit absolutem Aether die von WALZ als Digitalicrin bezeichneten Körper (VII, 469), dann mit 8 Th. kaltem Wasser das Digitalin und reinigt das zurückbleibende mit kaltem Wasser gewaschene Digitaletin durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist von 0,83 spec. Gew. WALZ.

2. Man zerreibt rohes Digitalin mit kaltem Weingeist von 70 Proc. zum Brei, lässt diesen auf dem Filter abtropfen und wäscht das Rückbleibende mit kleinen Mengen Weingeist so lange auf dem Filter aus, als der abfliessende Weingeist, in dickeren Schichten gesehen, noch gefärbt erscheint. Wird der Rückstand in kochendem Weingeist von 80 bis 85 Proc. gelöst, so scheidet die möglichst heiss filtrirte Lösung beim Erkalten blendend weisse Flocken von Digitaletin aus, von dem nur wenig in der Mutterlauge gelöst bleibt. DELFFS.

Eigenschaften. Weisse, krystallische Warzen. WALZ. Mikroskopische, rundliche Körner, vom Durchmesser der menschlichen Blutkörperchen. DELFFS. Schmeckt in kaltem Wasser gelöst stark bitter. WALZ. Später nennt WALZ mit Digitaletin erhitztes Wasser geschmacklos. Verliert, wenn es nach dem Trocknen bei 45° weiter erhitzt wird, bei 100° 2 Proc. Wasser, schmilzt bei 175° und fängt bei 206° an sich unter Entwicklung saurer Dämpfe zu zersetzen.

			WALZ, Mittel. Früher.	Später.	DELFFS. Mittel.
44 C	264	59,19	59,40	59,1	59,08
38 H	38	8,52	9,14	8,8	8,69
18 O	144	32,29	31,46	32,1	32,23
$C^{44}H^{38}O^{18}$	446	100,00	100,00	100,0	100,00

Früher nach WALZ $C^{10}H^{9}O^{4}$.

Zersetzungen. 1. Schmilzt beim *Erhitzen* auf Platinblech, bläht sich auf und stösst weisse Nebel aus, die mit wenig Russabsatz verbrennen. WALZ. — 2. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter *Schwefelsäure* in Zucker und Digitaliretin, zugleich entsteht etwas Paradigitaletin. $C^{44}H^{38}O^{18} = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{32}H^{26}O^{6}$. WALZ. Schon DELFFS bemerkte die Zuckerbildung beim Kochen von Digitaletin mit verdünnter Salzsäure. — 3. Digitaletin färbt sich mit *Vitriolöl* übergossen dunkel rothbraun und löst sich dann völlig. Wasser trübt die Lösung, färbt sie dann olivengrün und löst alles. — 4. Löst sich in rauchender *Salpetersäure* mit gelber Farbe ohne sichtbare Zersetzung, worauf Wasserzusatz Gallerte, dann weisse Flocken abscheidet.

Verbindungen. Löst sich bei Mittelwärme in 848 Th., bei 45° in 500 Th., bei Siedhitze in 222 Th. *Wasser*, und scheidet sich aus letzterer Lösung beim Erkalten in Warzen aus. — Löst sich in kalter *Salzsäure* von 1,21 spec. Gew. und wird durch Wasser gefällt. — Löst sich ohne Färbung in wässrigem *Ammoniak* und wird durch Verdunsten oder durch Wasserzusatz wieder abgeschieden.

Löst sich in $3^1/_3$ Th. *Weingeist* von 0,85 spec. Gew. bei Mittelwärme, in $2^1/_5$ bis $2^1/_2$ Th. bei Siedhitze, ebenfalls in $3^1/_3$ Th. absolutem Weingeist bei 15° und in 2 Th. beim Sieden. — Löst sich in 1960 Th. *Aether* von 15° und in 1470 Th. siedendem Aether.

Gerbsaures Digitaletin. — Wird durch Fällen von wässrigem Digitaletin mit Gerbsäure erhalten. Nach dem Trocknen gelbbraune, zerrieben der Gerbsäure ähnliche Masse, unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist. WALZ.

2. Paradigitaletin.

$$? C^{44}H^{34}O^{14} = C^{32}H^{24}O^{4},C^{12}H^{10}O^{10}.$$

WALZ. *N. Jahrb. Pharm.* 9, 305.

Wird bei Zersetzung des Digitaletins und Digitalins durch verdünnte Schwefelsäure neben Zucker und Digitaliretin nach VII, 1146 erhalten und durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt.

Glänzende, gelbliche Masse ohne Geschmack, bei 100° unveränderlich.

			WALZ. Mittel. a.	b.
44 C	264	64,39	64,5	64,54
34 H	34	8,39	8,3	8,30
14 O	112	27,22	27,2	27,16
$C^{44}H^{34}O^{14}$	410	100,00	100,0	100,00

a aus Digitaletin, b aus Digitalin erhalten. — Vom Digitaletin durch minus 4 At. Wasser unterschieden.

Schmilzt bei höherer Temperatur und *verbrennt*, Kohle lassend. — Wird von kaltem *Vitriolöl* mit anfangs bräunlicher, dann schön rother Farbe gelöst, worauf Wasser grünliche Flocken fällt. — Löst sich rasch in rauchender *Salpetersäure* unter Gasentwicklung, worauf Wasser weisse Trübung erzeugt.

Löst sich nicht in *Wasser*. — Löst sich in warmer *Salzsäure* von 1,16 spec. Gew. und bleibt beim Verdunsten unverändert zurück. — Löst sich langsam in kalter, rasch in heisser *Kalilauge*, durch Säuren fällbar. Löst sich nicht in wässrigem *Ammoniak* und wird durch Abdampfen damit nicht verändert.

Löst sich in *Weingeist*, nicht in *Aether*.

3. Digitalin.

$$? C^{56}H^{48}O^{28} = C^{32}H^{26}O^{6},C^{24}H^{22}O^{22}.$$

HOMOLLE (1845). *N. J. Pharm.* 7, 57; Ausz. *Berzel. Jahresber.* 26, 720.
O. HENRY. *N. J. Pharm.* 7, 460; Ausz. *Berzel. Jahresber.* 26, 723.
NATIVELLE. *J. Chim. méd.* 21, 61; Ausz. *Berzel. Jahresber.* 26, 724.
KOSMANN. *J. Chim. méd.* 22, 377.
L. A. BUCHNER. *Repert.* 88, 178.

LEBOURDAIS. *N. Ann. Chim. Phys.* 24, 58; *Ann. Pharm.* 67, 251; *J. pr. Chem.* 45, 363.
HOMOLLE u. QUEVENNE. *Mémoires sur la Digitaline*; Ausz. *N. Repert.* 9, 1.
A. BUCHNER SEN. *N. Repert.* 9, 38.
G. F. WALZ. *Jahrb. pr. Pharm.* 12, 83; ferner 14, 20; ferner 21, 29; ferner 24, 86. — *N. Jahrb. Pharm.* 8, 322; ferner 9, 302; ferner 10, 319.
DELFFS. *N. Jahrb. Pharm.* 9, 25.

Versuche den Bitterstoff der *Digitalis purpurea* zu isoliren, wurden bereits von LEROYER (*Bibl. univ.* 26, 103; *Schw.* 42, 110); DULONG D'ASTAFORT (*J. Pharm.* 13, 379; *N. Tr.* 16, 2, 209; *Berz. Jahresber.* 8, 278), MEYLINK (*Repert.* 28, 237), PLANJOWA (*Zeitschr. Math. Phys.* 4, 450), WATSON J. WELDING (*J. of Philad. Coll. of pharm.* 1833; Ausz. *J. Pharm.* 20, 98; *Ann. Pharm.* 13, 212), RADIG (*Ehrmann, das Neueste etc. der Pharm.*, Wien 1834, 2, 149), LANCELOT (*Ann. Pharm.* 12, 251), BRAULT u. POGGIALE (*J. Pharm.* 21, 130), B. TROMMSDORFF (*N. Br. Arch.* 10, 113), A. HENRY (*J. Scienc. phys.* 4, 74) und BONJEAN (*N. J. Pharm.* 4, 25) angestellt, welche Autoren meistens das ätherische oder weingeistige Extract, oder aus Digitalisauszügen durch Säuren gefällte Substanzen als Digitalin beschreiben. HOMOLLE stellte zuerst ein reineres Product dar und ist somit als Entdecker des Digitalins zu bezeichnen. Nicht ganz, jedoch der Hauptsache nach HOMOLLE's Vorschrift anwendend, erhielt WALZ sein rohes Digitalin, das er später (vergl. unten) in Digitalin, Digitaletin, Digitaliretin und andere Stoffe zerlegte. Einige dieser Stoffe scheinen mit denen identisch zu sein, die HOMOLLE u. QUEVENNE später aus HOMOLLE's Digitalin erhielten. Andere Chemiker erhielten, indem sie andere Darstellungsmethoden wählten, Substanzen von abweichenden Eigenschaften, die sie trotzdem als Digitalin beschrieben. Diese Verhältnisse werden dadurch noch verwickelter, dass die Franzosen *Digitaline* und *Digitalin* unterscheiden, dass KOSMANN's *Digitaline* wiederum nicht mit dem von HOMOLLE u. QUEVENNE übereinkommt, und dass WALZ sein *Digitaletin* anfangs mit *Digitalin* bezeichnete und für einerlei mit HOMOLLE's Digitalin hielt, während er jetzt dem früher *Digitasolin* genannten Bitterstoff ($C^{56}H^{48}O^{28}$) den Namen *Digitalin* gibt. Aus den angeführten Gründen sind die Producte der verschiedenen Chemiker im Nachstehenden getrennt behandelt. KR.

Ueber ein flüchtiges, flüssiges Alkaloïd aus Digitalis, wie Coniin zu erhalten, welches W. ENGELHARDT (*Krit. Zeitschr.* 5, 722) als den wirksamen Bestandtheil der Pflanze bezeichnet, sind weitere Mittheilungen noch zu erwarten.

Vorkommen. In den Blättern von *Digitalis purpurea.* — Auch Samen und Samenkapseln erhalten Digitalin. A. BUCHNER SEN. In der *Digitalis lutea* zur Zeit und nach der Blüthe. KOSMANN. WALZ.

A. *Digitalin von* WALZ. Früher Digitasolin genannt und an den angegebenen Orten meistens so bezeichnet.

Darstellung. 1. Man zieht gröblich gepulvertes Digitaliskraut in der Real'schen Presse mit 8 Th. Weingeist von 0,852 spec. Gew. aus, destillirt aus der hellen Tinctur den Weingeist im Wasserbade ab, behandelt den Rückstand mit Wasser, so lange dieses noch bittern Geschmack annimmt und digerirt sämmtliche wässrige Auszüge mit geschlämmter Bleiglätte und etwas Bleiessig, so lange eine abfiltrirte Probe noch durch Bleiessig gefällt wird. Man filtrirt, entfernt gelöstes Blei grösstentheils durch verdünnte Schwefelsäure, den Rest durch schwefelsaures Ammoniak, neutralisirt mit wässrigem Ammoniak, filtrirt, wäscht aus und fällt die Lösungen mit wässriger Gerbsäure (weniger gut mit Galläpfel- oder Eichenrindeaufguss). Der gut gewaschene und gepresste Niederschlag wird mit frischgefälltem Bleioxydhydrat zusammengerieben und mit Weingeist erschöpft, worauf man die weingeistigen Aus-

züge durch Hydrothion von etwas gelöstem Blei, durch Abdestilliren vom meisten Weingeist befreit und den Rückstand der langsamen Verdunstung überlässt.

Auch kann man statt des weingeistigen Auszugs den wässrigen Absud von Digitaliskraut in derselben Weise behandeln, wo aber dunkler gelblich gefärbtes Digitalin erhalten wird, das man durch Behandeln seiner weingeistigen Lösung mit wenig Blutkohle reinigt. WALZ.

2. Man schüttelt den weingeistigen Auszug der zerkleinerten Blätter mit Bleiessig und fällt das gelbgrüne Filtrat mit Hydrothion. Nach dem Abfiltriren des Schwefelbleis wird der Weingeist abdestillirt, der Rückstand mit Aether erschöpft, der in Aether unlösliche Theil in Wasser aufgenommen und diese Lösung durch Gerbsäure gefällt. Der gewaschene Niederschlag, in Weingeist gelöst und mit Bleiessig zerlegt, lässt fast weisses Digitalin als Rückstand. (Bei welcher Behandlung? KR.). WALZ.

3. Man erschöpft frisch getrocknete, gröblich zerstossene Blätter vollständig mit Weingeist, destillirt aus den erhaltenen Tincturen den Weingeist ab, verdunstet den Rückstand zur Extractdicke und zieht ihn mit Wasser, dem $^1/_{80}$ Essigsäure zugesetzt wurde, aus. Die essigsaure Lösung wird mit gereinigter Thierkohle geschüttelt, filtrirt, mit Ammoniak neutralisirt und mit Gerbsäure gefällt. Der getrocknete Niederschlag wird mit Weingeist von 90 Proc. erschöpft, aus dem abermals entfärbten Auszuge der Weingeist abdestillirt und der trockne Rückstand ein paar Mal mit Wasser abgewaschen. Man trocknet das Ungelöste, wäscht es durch Schütteln mit Aether, löst in warmem Weingeist von 90 Proc. und überlässt der freiwilligen Verdunstung. WITTSTEIN. So werden 1,25 bis 1,43 Proc. Digitalin erhalten, WITTSTEIN, 0,7 bis 0,8 Proc. WALZ.

Nach WALZ gehört hierher auch folgende Vorschrift: Man erschöpft das wässrige Digitalisextract mit Weingeist, filtrirt, vermischt zur Abscheidung von wenig Kali mit Weinsäure, giesst ab, fällt mit Bleizucker und entfernt aus dem Filtrat das überschüssige Blei mit Hydrothion. Man destillirt den meisten Weingeist ab, verdunstet den Rückstand zur Trockne und behandelt ihn mit Essigäther, der den Bitterstoff löst und ihn nach dem Verdunsten als rothgelbe, bittere, in der Wärme fadenziehende, in der Kälte spröde und harte Masse zurücklässt, leicht löslich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether und fällbar durch Bleiessig und Gerbsäure. DULONG D'ASTAFORT. Der von DULONG erhaltene Bitterstoff weicht nur wenig vom Digitalin ab, aber hält Alkalien beigemengt. WALZ.

Das nach einer dieser Vorschriften bereitete rohe Digitalin enthält noch 1. die durch Aether ausziehbaren Stoffe (VII, 469 u. 470) Digitaloinsäure, Digitalisschärfe A und B und Digitalisfett (von WALZ gemeinschaftlich als Digitalicrin oder Digitalacrin bezeichnet); 2. das in kaltem Wasser unlösliche Digitaletin. Zur Ausscheidung derselben und Darstellung des reinen Digitalins verfährt man wie folgt.

Man erschöpft rohes Digitalin mit absolutem Aether, übergiesst den Rückstand mit 8 Th. Wasser, wo sich das Digitalin auflöst, das Digitaletin als weisses Pulver zu Boden setzt, sammelt das Ungelöste und wäscht es mit kaltem Wasser aus. Die Lösung wird entweder a. mit Thierkohle entfärbt, filtrirt und zur Trockne verdunstet, oder sie wird besser b. mit Gerbsäure gefällt, der

Niederschlag ausgewaschen, bei gelinder Wärme getrocknet, mit gleichviel Bleioxydhydrat und Wasser angerieben, nach einigem Stehen vom Ungelösten abfiltrirt und dieses ausgewaschen. Die Lösung lässt bei vorsichtigem Verdunsten fast farblose Gallerte, nach vollständigem Trocknen zum gelblichen Pulver zerreiblich. In dem so dargestellten Digitalin vermuthet WALZ später noch einen Rückhalt von Digitaletin, daher er nunmehr den (wie bei b) durch Gerbsäure erhaltenen Niederschlag in erwärmtem Weingeist löst, die Lösung mit Bleiessig bis zur Entfernung alles Gerbstoffs schüttelt und das mit Hydrothion behandelte Filtrat der freiwilligen Verdunstung überlässt.

Eigenschaften. Gelbliche, amorphe Masse, die auch durch wiederholtes Auflösen in Wasser, Fällen der Lösung mit Gerbsäure und Zersetzen des Niederschlages durch Bleiessig nicht weiss erhalten werden kann. WALZ. Bleibt bei 100° unverändert, schmilzt bei 137,5° und zersetzt sich bei 200°. Schmeckt stark bitter. WALZ. Physiologische Eigenschaften vergl. unten. — Molecularrotation links, $[\alpha]r = 30^{0}$. BUIGNET (*N. J. Pharm.* 40, 252).

	Getrocknet.		WALZ, Mittel. Früher.	WALZ, Mittel. Später.
56 C	336	55,26	55,95	55,20
48 H	48	7,90	8,12	7,90
28 O	224	36,48	35,93	36,90
$C^{56}H^{48}O^{28}$	608	100,00	100,00	100,00

Früher nach WALZ $C^{19}H^{16}O^{9}$.

Zersetzungen. 1. *Verbrennt* auf dem Platinblech ohne Rückstand. — 2. Färbt sich mit kaltem *Vitriolöl* rothbraun, dann beim Verdünnen mit Wasser schmutzig grünbraun, ohne dass vom Gelösten viel herausfiele. — Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker, Digitaliretin und Paradigitaletin. 100 Th. Digitalin lieferten 42,8 Proc. Zucker, 39,5 Proc. Digitaliretin und 19,3 Proc. Paradigitaletin. Hiernach nimmt WALZ an, das Digitalin zerfalle zuerst in Zucker und Digitaletin ($C^{56}H^{48}O^{28} = C^{12}H^{10}O^{10} + C^{44}H^{38}O^{18}$), letzteres werde theilweis durch Entziehung von 4 At. Wasser in Paradigitaletin übergeführt, theilweis zerfalle es in Digitaliretin und Zucker ($C^{44}H^{38}O^{18} = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{32}H^{26}O^{6}$). — 3. Wird durch *Salzsäure* von 1,2 spec. Gew. gelöst und fällt beim Verdünnen mit Wasser theilweis nieder. WALZ. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird Zucker gebildet. LUDWIG (*N. Br. Arch.* 82, 138). 4. Löst sich in rauchender *Salpetersäure* mit rothgelber Farbe und Entwicklung von wenig rothen Dämpfen, worauf Wasserzusatz zuerst eine Gallerte erzeugt, dann gelben Bodensatz abscheidet. WALZ.

Verbindungen. Löst sich in 125 Th. kaltem, in 42 Th. kochendem *Wasser*. — ABL's (*Oesterr. Pharm. Zeitsch.* 8, 201) Angabe Digitalin löse sich in 1920 Th. Wasser von 19° scheint sich auf Digitaletin zu beziehen. — Löst sich in wässrigem *Ammoniak* mit rosenrother, dann bräunlicher Farbe, wird durch Wasser gefällt und bleibt beim Verdunsten des Ammoniaks anscheinend unverändert zurück. — Löst sich in $2\frac{1}{2}$ Th. absolutem *Weingeist* oder Weingeist von 0,85 spec. Gew. bei Mittelwärme, beim Kochen in $1\frac{1}{2}$ bis 2 Th. — Löst sich in 20000 Th. Aether bei 15°, in 10000 Th. kochendem *Aether*. WALZ. — Löst sich in 80 Th. *Chloroform* von $17\frac{1}{2}$°. SCHLIMPERT. (*N. Br. Arch.* 100, 152.)

Gerbsaures Digitalin. — Gerbsäure fällt aus wässrigem Digitalin blendend-weisse Flocken, die bald zum durchsichtigen Harz zusammenballen, nach dem Trocknen gelbbraune Masse bilden, die zum grauweissen Pulver zerreiblich ist, sich in 500 Th. kaltem und 300 Th. kochendem Wasser löst und unter letzterem zum weichen Harze schmilzt. Diese hält 45 Proc. Digitalin. Walz.

B. *Digitalin von* Homolle. Später von Homolle u. Quevenne als *la Digitaline* und als ein Gemenge bezeichnet. Nach Walz einerlei mit Digitaletin (VII, 1247).

Man befeuchtet 2 Pfd. grobes Pulver von Digitalisblättern mit Wasser, erschöpft es im Verdrängungsapparat, fällt den wässrigen Auszug mit Bleiessig, filtrirt, versetzt das Filtrat mit wässrigem kohlensauren Natron, so lange noch ein Niederschlag entsteht, fällt aus dem Filtrat den Kalk durch oxalsaures Ammoniak und darauf die Bittererde durch phosphorsaures Natron und Ammoniak. Die Lösung wird abfiltrirt, mit überschüssiger Gerbsäure gefällt, der Niederschlag gesammelt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und noch feucht mit seinem halben Gewicht geschlämmter Bleiglätte vermischt. Man lässt die weiche Masse auf Fliesspapier abtropfen, trocknet sie bei gelinder Wärme, zerreibt und kocht das Pulver mit Weingeist aus. Die weingeistige Lösung in gelinder Wärme verdunstet, lässt Digitalin, das man durch Waschen mit Wasser von zerfliesslichen Salzen befreit, in kochendem absoluten Weingeist gelöst mit Thierkohle behandelt und durch freiwilliges Verdunsten der filtrirten Lösung als gelbliche körnige Masse gewinnt. Diese wird zerrieben, mit Aether übergossen 24 Stunden hingestellt und dann damit gekocht. Das Ungelöste ist Homolle's Digitalin, wovon der Aether bei freiwilligem Verdunsten noch etwas in weissen Krusten, aber gemengt mit grünem Oel und feinen Nadeln eines besonderen Körpers absetzt. Homolle.

Eigenschaften. Weisse, geruchlose Warzen oder feine Schuppen, die höchst bitter schmecken. Der Staub bewirkt Niesen. Neutral. Vermindert zu 0,01 Gr. eingenommen den Herzschlag bedeutend, bewirkt Kopfweh, Trübung des Gesichtes und Schwäche. — Verhindert die Gährung der mit Hefe versetzten Zuckerlösung. A. Buchner sen.

Zersetzungen. 1. Wird beim Erhitzen auf 180° gelb, bei 200° braun, erweicht, bläht sich auf, sinkt bei 200° wieder zusammen und schmeckt dann wenig bitter, aber schärfer und zusammenziehend. — 2. Digitalin ist entzündlich und *brennt* mit russender Flamme. — 3. Bildet mit *Vitriolöl* sogleich dunkle Lösung, die nach einigen Tagen in dünner Schicht kermesinroth, durch wenig Wasser grün wird. — 4. Wird durch *Phosphorsäure* grün, aber nicht gelöst. — 5. Löst sich in concentrirter *Salzsäure* sogleich, die Lösung wird nach wenig Augenblicken smaragdgrün und scheidet nach einer Stunde grünes Pulver ab, das nach einigen Tagen schwarzgrün wird. — 6. Wird durch *Salpetersäure* unter Entwicklung von Stickoxydgas mit brandgelber Farbe gelöst, die später goldgelb wird. — 7. Verliert beim Verdunsten mit *Kalihydrat* den bittern Geschmack und schmeckt dann zusammenziehend. Homolle.

Verbindungen. Löst sich in etwa 2000 Theilen kaltem und in 1000 Th. kochendem *Wasser.* — Löst sich unverändert in conc. *Essigsäure;* in verdünnten Säuren nicht reichlicher als in Wasser, und bildet mit ihnen keine Salze. Die wässrige Lösung fällt die Lösungen der Metallsalze nicht. Homolle.

Löst sich leicht in *Weingeist* und in weingeisthaltigem Wasser. — Löst sich 1250 Th. kaltem wasserfreien *Aether* von 0,726 spec. Gew. — Die weingeistige Lösung des Digitalins wird durch *Gerbsäure* gefällt. Homolle.

O. Henry behandelt weingeistiges Digitalisextract mit einem Gemenge von 1 Th. Eisessig und 32 Th. Wasser bei 40 bis 50°, entfärbt die Lösung mit Thierkohle, filtrirt, neutralisirt mit Ammoniak und fällt mit Galläpfelaufguss. Der Niederschlag wird mit 1/5 seines Gewichts an Bleioxyd vermischt, mit 2 Maass Weingeist von 0,83 spec. Gew. digerirt, die Lösung durch Abfiltriren und Aus-

pressen des Rückstandes abgeschieden, mit Thierkohle behandelt und nach dem Filtriren zur Trockne verdunstet. Der Rückstand wird 2 bis 3 Mal mit Aether ausgelaugt, wo das Digitalin zurückbleibt. 1 Kilogr. trockne Blätter liefert 9—10 Gramm Digitalin mit den von HOMOLLE angegebenen Eigenschaften. O. HENRY.

Die nachfolgenden Angaben KOSMANN's (*N. J. Pharm.* 38, 1) scheinen sich auf Digitalin B. HOMOLLE's zu beziehen.

Eigenschaften. Digitalinhydrat (?KR.) verliert bei 100° 10,07 Proc. Wasser ohne weitere Veränderung und ist dann sehr hygroskopisch. Stickstofffrei.

Berechnung nach KOSMANN.			KOSMANN. Mittel, bei 100°.
54 C	324	53,20	52,70
45 H	45	7,39	7,52
30 O	240	39,41	39,78
$C^{54}H^{45}O^{30}$	609	100,00	100,00

So nach KOSMANN.

Zersetzungen. 1. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter *Schwefelsäure* in Digitaliretin KOSMANN's und gährungsfähigen Zucker. $C^{54}H^{45}O^{30} + 4HO = C^{30}H^{25}O^{10} + 2C^{12}H^{12}O^{12}$. 100 Th. Digitalin gaben im Mittel 57,41 Th. Zucker und 46,67 Th. Digitaliretin. Beim Kochen entwickelt sich Geruch nach Digitalis. — 2. Löst sich langsam beim Kochen mit *Natronlauge* und geht in Digitalinsäure über, ohne dass dabei Zucker gebildet wird. 100 Th. Digitalin liefern 116,3 digitalinsaures Natron.

C. HOMOLLE u. QUEVENNE's *Digituline.* — Das nach HOMOLLE dargestellte Digitalin ist in Digitalin, Digitaline und Digitalose zerlegbar. Man behandelt HOMOLLE's Digitalin mit Aetherweingeist von 0,78 spec. Gew., der Digitaline und Digitalose löst, Digitalin zurücklässt, filtrirt, verdunstet die Lösung und behandelt den Rückstand mit Weingeist von 60°, der Digitaline löst, Digitalose zurücklässt. Durch Verdunsten der Lösung wird Digitaline gewonnen.

Eigenschaften. Nicht krystallische Schuppen oder blassgelbes, durchscheinendes, leicht zerreibliches Harz. Luftbeständig, von eigenthümlichem schwachem Geruch und sehr bitterem Geschmack. Neutral. Physiologische Wirkung vergl. *N. Repert.* 9, 20.

Verhält sich gegen *Salzsäure* wie HOMOLLE's Digitalin. — Löst sich sehr wenig in *Wasser*, in *Weingeist* nach allen Verhältnissen, in 100 Theilen *Aether* von 0,727 spec. Gew. bei 9°. HOMOLLE u. QUEVENNE.

D. *Digitalin von* LEBOURDAIS. — Man fällt das in Wasser aufgelöste wässrig-weingeistige Extract der Digitalis mit Bleizucker, filtrirt und schüttelt mit durch Säuren gereinigter Beinkohle, wodurch die Flüssigkeit Farbe und bitteren Geschmack verliert. Man decanthirt, wäscht die Kohle mit Wasser, kocht sie mit Weingeist aus und engt die schwach gefärbte weingeistige Lösung im Wasserbade ein, wo sie beim Erkalten und Stehen ein Pulver absetzt. Dieses wird gewaschen und in Weingeist gelöst, wo die Lösung bei freiwilligem Verdunsten Krystalle von Digitalin absetzt. — Diese sind sehr bitter, neutral und stickstofffrei. Sie lösen sich in *Vitriolöl* mit schöner Purpurfarbe, die nach einiger Zeit braun wird und schwarze Materie absetzt. Die purpurfarbene Lösung wird durch Wasser grüngelb. — Sie lösen sich sehr wenig in *Wasser*, in *Salzsäure* und *Salpetersäure* ohne Farbe, in *Weingeist* um so leichter, je wasserfreier er ist, und wenig in *Aether*. LEBOURDAIS.

E. *Digitalin von* NATIVELLE. — Man erschöpft im Verdrängungsapparate 500 Gr. grobgepulverte Digitalisblätter mit Weingeist von 50 Proc., verdunstet die dunkelrothe Tinctur auf flachen Tellern im Luftstrome, löst den Rückstand in 1 Liter warmem Wasser, wo gerbsaures Digitalin als klebrige Masse zurück-

bleibt, das man mit wenig Wasser wäscht und aufhebt (dieses liefert bei der unten angegebenen Behandlung modificirtes Digitalin). Man verdünnt die Lösung auf 4 Liter, fügt unter Umrühren 1000 Gr. Bleiessig von 20° hinzu, filtrirt den Niederschlag ab, entfernt aus dem Filtrat das meiste Blei durch Kohlensäure, den Rest durch schwefelsaures Ammoniak und löst in dem klaren Filtrat so viel schwefelsaures Ammoniak, als es aufzunehmen vermag. Hierdurch wird das Digitalin nach einiger Zeit in weissen Flocken gefällt, die man nach 24 Stunden sammelt, mit gesättigter Lösung von schwefelsaurem Ammoniak wäscht und nach dem Abtropfen in 8 Theilen Wasser löst, wobei schwefelsaures Bleioxyd ungelöst bleibt. Man fällt die Lösung auf's Neue durch Sättigen mit schwefelsaurem Ammoniak, sammelt und trocknet das niedergefallene Digitalin und übergiesst es mit Weingeist von 95 Proc. Die abfiltrirte Lösung lässt bei gelindem Verdunsten das Digitalin. Nativelle (*J. Chim. méd.* 21, 61; Ausz. *Berz. Jahresb.* 26, 724).

Man fällt die wie bei 1. bereitete Lösung des weingeistigen Extracts mit Gerbsäure, bringt den Niederschlag durch Zugiessen von heissem Wasser zum Schmelzen und knetet ihn mit warmem Wasser. Man löst 20 Gr. des noch feuchten Niederschlages in 1 Liter warmem Wasser mit Hülfe von 10 Tropfen wässrigem Ammoniak, fällt die Lösung mit Bleizuckerlösung von 20°, filtrirt, fügt, falls das Filtrat noch gefärbt ist, Bleiessig hinzu und entfernt das Blei wieder mit Kohlensäure und schwefelsaurem Ammoniak und fällt aus der wiederum filtrirten Flüssigkeit das Digitalin durch Sättigen mit schwefelsaurem Ammoniak, worauf man es wie das nach 1. erhaltene reinigt. Nativelle.

Eigenschaften. Amorphe, durchscheinende und zerreibliche Harzmasse von anhaltend bitterem und scharfem Geschmack. Der Staub reizt die Augen und zum Niesen. Wirkt zu 0,1 Gr. giftig auf Thiere, wenn es nicht durch Erbrechen entleert werden kann. Neutral. Luftbeständig. Hält Stickstoff.

Zersetzungen. 1. Schmilzt auf Platinblech erhitzt, färbt sich und stösst aromatische Dämpfe aus, die sich an der Flamme entzünden und mit Russabsatz verbrennen. — 2. Die verdünnte wässrige Lösung nimmt nach mehrtägigem Stehen in bedecktem Glase Geruch nach Cumarin, dann auch nach bitteren Mandeln an, setzt weisse Flocken ab und wird sauer, schmeckt aber noch bitter und scharf. — 3. Wird in wässriger Lösung durch schwache *Säuren* langsam bei Mittelwärme, sehr rasch beim Kochen als modificirtes Digitalin (vergl. unten) gefällt. — 4. Löst sich in *Salpetersäure* und in *Vitriolöl* mit dunkelrother Farbe. — 5. Verliert in Berührung mit wässrigen *Alkalien* seinen bitteren Geschmack, der nur in veränderter Weise beim Neutralisiren mit Säuren wieder hervortritt.

Verbindungen. Löst sich nach allen Verhältnissen in kaltem *Wasser*. — Wird aus nicht zu verdünnter Lösung durch *Bleiessig*, nicht durch Bleizucker gefällt. — Löst sich leicht in wasserhaltigem, kaum in absolutem *Weingeist*, nicht in *Aether*. Wird durch *Gerbsäure* aus der wässrigen Lösung in weissen Flocken gefällt, die sich zu einer durchscheinenden, weichen Masse vereinigen. Nativelle.

Nativelle beschreibt noch ein *modificirtes Digitalin* (vielleicht einerlei mit Walz' Digitaliretin? Kr.), welches er in folgender Weise erhält. Man löst das aus 500 Gr. Digitalisblättern erhaltene Extract in 2 Litern Wasser, fällt mit Bleizucker, entfernt aus dem Filtrat das gelöste Blei mit Hydrothion, filtrirt wiederum und engt auf 3/4 ein. Diese Flüssigkeit mit wenig Essigsäure versetzt lässt nach längerem Stehen, sogleich beim Erwärmen das modificirte Digitalin in durchscheinenden Oelkugeln fallen. — Auch wenn man das nach E. erhaltene gerbsaure Digitalin in schwachem Weingeist löst, mit Bleiessig fällt, das Filtrat durch Hydrothion von Blei befreit und hinstellt, fällt dieses modificirte Digitalin heraus. — Oder man fügt zu der Lösung des Digitalisextractes in wenig Wasser hinreichend Essigsäure und behandelt das nach einiger Zeit niederfallende gerbsaure Digitalin wie angegeben. Dieses Digitalin schmeckt noch äusserst bitter, aber löst sich nur schwierig in *Wasser*, leicht in *Weingeist*, daraus bei langsamem Verdunsten verworren krystallisirend. Nativelle.

F. *Digitalin* (nicht *Digitaline*) *von* Kosmann. (*J. Chim. méd.* 22, 377). Kosmann's Digitaline stimmt mit dem Digitalin Homolle's überein. — Findet sich in geringer Menge in der *Digitalis purpurea*. Kocht man trockne Digitalisblätter mit wenig Wasser, so zeigen sich im erkalteten Absud beim Schütteln im Sonnenlichte glimmerartige Krystalle dieses Digitalins. — Man erschöpft trockne Digitalisblätter mit kaltem Wasser, fällt mit drittel-essigsaurem Bleioxyd und verarbeitet das Filtrat auf Digitalin nach VII, 1253, B). Der Niederschlag wird gewaschen, mit Sodalösung ¼ Stunde gekocht und das braune Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, wo Flocken niederfallen, die man sammelt, wäscht, trocknet und mit Weingeist von 85 Proc. auskocht. Man verdunstet den weingeistigen Auszug, behandelt den krystallisch erstarrenden Rückstand 6 Mal mit Aether, welcher Kosmann's fette Säure aus Digitalis auflöst und kocht ihn mit Wasser, das Extractivstoffe fortnimmt und weisse Flocken ungelöst lässt. Diese werden gesammelt, gewaschen, in kochendem Weingeist gelöst und fallen zum Theil beim Erkalten, zum Theil bei weiterem Verdunsten in Krystallschuppen heraus, Kosmann's Digitalin darstellend. — Schuppen, unter dem Mikroskop wie Borsäure perlglänzend. Neutral. Stickstofffrei. Schmeckt scharf.

Verbrennt beim Erhitzen ohne Rückstand und stösst weisse Dämpfe aus, die sich zu gelben, später krystallisch erstarrenden Tröpfchen verdichten.

Löst sich wenig in *Wasser*, ertheilt damit gekocht der Lösung ein perlglänzendes Ansehen, worauf verdünnte Schwefelsäure weisse Flocken fällt. Löst sich in wässrigem *kohlensaurem Natron* und wird durch Säuren gefällt. — Die wässrige Lösung wird weiss gefällt durch *Bleizucker* und *Bleiessig*, nicht durch *Anderthalb-Chloreisen* oder *salpetersaures Silberoxyd*.

Löst sich besonders in warmem *Weingeist*, nicht in *Aether*. Kosmann.

G. *Digitalin von* Lancelot, L. A. Buchner u A. — Lancelot zieht das wässrige Digitalisextract bei 40° wiederholt mit Weingeist von 36° aus, verdunstet zum Extract, löst dieses wieder und fügt der Lösung ihr 8-faches Gewicht verdünnte Salzsäure hinzu. Hierdurch entstehen gelbe Flocken von Digitalin, von denen Zusatz von Wasser noch mehr fällt. Aus dem Filtrat lässt sich durch Kalilauge das noch gelöste Digitalin fällen. Sämmtliche Niederschläge werden ausgewaschen und in Weingeist gelöst einige Mal mit Thierkohle behandelt, wo die fast farblose Lösung beim Verdunsten gelbliche Krystallkörner fallen lässt. — Dieses Digitalin ist scharf, luftbeständig, von alkalischer Reaction (wohl wegen Gehalt an Alkali, Walz). Es wird durch *Vitriolöl* rosenroth, dann olivengrün. Es löst sich in *Säuren* und wird durch Wasser gefällt. Lancelot. — Das so erhaltene Digitalin ist nach L. A. Buchner eine schwache Harzsäure. Es löst sich in alkalischen Flüssigkeiten und wird durch Säuren, auch Essigsäure, gefällt, durch überschüssige Essigsäure gelöst. Die alkalische Lösung verliert beim Stehen, rascher beim Erwärmen, ihre Bitterkeit. Es löst sich kaum in *Wasser*, leicht in *Weingeist*, schwer in *Aether*. Buchner. Somit stimmen Buchner's Angaben nicht mit denen Lancelot's überein. — Riegel (*N. Br. Arch.* 58, 290) reinigte nach Lancelot's Verfahren erhaltenes Digitalin noch nach Lebourdais (VII, 1254) mit Thierkohle und fand es dann mit dem Lebourdais' übereinstimmend.

Anhang zu Digitaliretin und Digitalin.

1. *Digitaliretin von* Kosmann. — Entsteht beim Kochen von Digitalin (Homolle's?) oder Digitalinsäure mit Säuren. Vergl. VII, 1254.)

Vielleicht einerlei mit Walz' Digitaletin. Kr.

Man kocht Digitalin mit verdünnter Schwefelsäure mehrere Stunden oder bis zur völligen Zersetzung des Digitalins, sammelt, wäscht und trocknet das ausgeschiedene Digitaliretin, löst es in kochendem Weingeist und lässt das Filtrat langsam verdunsten, wo es zur körnigen Masse erstarrt, die man durch Umkrystallisiren reinigt.

Eigenschaften: Glänzende Blättchen, die bei 169° ohne weitere Veränderung zu schmelzen beginnen. Röthet Lackmus schwach. Schmeckt bitter.

Berechnung nach Kosmann.			Kosmann. Mittel.
30 C	180	63,15	63,23
25 H	25	8,77	8,41
10 O	80	28,08	28,36
$C^{30}H^{25}O^{10}$	285	100,00	100,00

Kosmann berechnet die Zusammensetzung des Digitaliretins unrichtig zu 63,5 Proc. C. Kr.

Löst sich kaum in *Wasser*, aber ertheilt ihm bitteren Geschmack. — Löst sich weder in wässrigem *Ammoniak*, noch in *Kalilauge*. Fällt in Weingeist gelöst weingeistige *Bleizuckerlösung* kaum, aber scheidet beim Verdunsten damit Körner ab, während aus der überstehenden sauren Flüssigkeit Ammoniak weisse Flocken fällt, die beim Erhitzen verschwinden, beim Erkalten wieder entstehen. — Fällt aus *Bleiessig* krystallischen, aus *Eisenvitriol* blassgelben Niederschlag. — Aus *Kupfervitriollösung* fällt Digitaliretin himmelblauen Niederschlag, der nach dem Trocknen bei 100° 42,27 Proc. Digitaliretin, 5,9 Proc. Kupferoxyd und 51,8 Proc. drittel-schwefelsaures Kupferoxyd hält und welchem Weingeist alles Digitaliretin entzieht. — Digitaliretinlösung trübt mit Weingeist versetzte *Silberlösung* langsam unter Fällung von glänzenden Säulen, die bald braun werden.

Digitaliretin löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem *Weingeist* von 90 Proc. und wenig in *Aether*. Kosmann (*N. J. Pharm.* 38, 1).

2. Digitalinsäure.

Kosmann. *N. J. Pharm.* 38, 14.

Bildung. Beim Kochen von B. Digitalin (VII, 1254) mit Natronlauge.

Darstellung. Man kocht Digitalin mit Natronlauge von 36° Baumé $1\frac{1}{4}$ Stunde unter Ersatz des verdunsteten Wassers, neutralisirt fast ganz mit verdünnter Schwefelsäure, verdunstet zur Trockne, erschöpft den Rückstand mit kochendem Weingeist und verdunstet das Filtrat, wo digitalinsaures Natron anschiesst. Man zerlegt dieses mit wenig überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, sammelt die niederfallenden Flocken und krystallisirt sie aus kochendem Weingeist um. — Fällt man die alkalische Digitalinlösung nach dem Kochen und Erkalten sogleich mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, so fällt der grösste Theil der Digitalinsäure nieder, der Rest kann durch Kochen mit Kupfervitriol gefällt und durch Zerlegen dieses Salzes durch Hydrothion gewonnen werden.

Eigenschaften. Aus mikroskopischen glänzenden und durchscheinenden Blättchen bestehende Krystallmasse. Reagirt sauer, schmeckt wenig bitter. Hält nach dem Trocknen bei 100° 50,94 Proc. C, 7,54 H und 41,52 O.

Zerfällt beim Kochen mit *Säuren* in Digitaliretin und Zucker.

Digitalinsäure verbindet sich mit den *Basen*. Sie bildet mit *Natron* in Rosetten krystallisirendes Salz, das nach dem Trocknen bei 100° im Mittel 14,08 Proc. Natron hält. — Sie fällt *Blei-* und *Silberoxydsalze*.

Digitalinsäure löst sich in *Weingeist*.

3. Digitalsäure.

Pyr. Morin. *N. J. Pharm.* 7, 295.

Darstellung. Man verdunstet das heisse wässrige Infusum der Digitalisblätter im Wasserbade, versetzt den Syrup so lange mit Weingeist von 92 Proc., als noch ein Niederschlag entsteht, filtrirt nach einigen Tagen, destillirt aus dem Filtrat den Weingeist ab und verdunstet zum dicken Extract. Dieses wird so

oft mit heissem Aether ausgezogen, bis es fast alle Bitterkeit verloren hat, wodurch (nach Morin!) Digitalin und Digitalsäure in Lösung gehen. Man fügt zu den ätherischen Tincturen nach und nach Aetzbaryt bis zur alkalischen Reaction, sammelt den gelben Niederschlag, wäscht ihn mit Aether, bis er nicht mehr bitter ist, dann mit Weingeist von 92 Proc., so lange sich dieser noch färbt, und zersetzt ihn unter Wasser mit (am besten ungenügender Menge) verdünnter Schwefelsäure. Man verdunstet das röthliche, sehr saure Filtrat möglichst bei Luftabschluss, decanthirt nach dem Erkalten und Hinstellen von abgesetzten braunen Flocken, fällt, falls noch digitalsaurer Baryt gelöst geblieben ist, diesen mit Weingeist von 95 Proc. und verdunstet das Filtrat im Vacuum zum Krystallisiren. Die aus der braunen Mutterlauge angeschossenen Krystalle werden aus Weingeist bei möglichstem Luftabschluss umkrystallisirt.

Eigenschaften. Weisse Nadeln, die nicht unangenehm sauer schmecken, Lackmus stark röthen und schwach eigenthümlich riechen.

Zersetzungen. Schmilzt beim *Erhitzen*, entwickelt erstickenden Dampf, schwärzt sich, brennt mit weisser Flamme und lässt leicht verbrennliche Kohle. — Verwandelt sich durch Licht oder *Luft*, namentlich bei Gegenwart von Alkalien, leicht in ein schwarzes Product, welches dann die Lösungen färbt, sich nicht in Wasser, sehr leicht in Weingeist und weniger in Aether löst.

Verbindungen. Digitalsäure löst sich sehr leicht in *Wasser*. Sie zersetzt die kohlensauren Salze und treibt die Kohlensäure aus ihnen aus. Ihre löslichen Salze färben sich an der Luft leicht gelb. Das zerfliessliche *Kalisalz* krystallisirt schwierig, das *Natronsalz* besser. Das *Barytsalz* und *Kalksalz* sind löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist und Aether. Das *Magnesiasalz* ist löslich in Wasser.

Digitalsaures Zinkoxyd. — Beim Schütteln von Digitalsäure mit überschüssigem kohlensaurem Zinkoxyd wird ein saures Filtrat erhalten, das im Vacuum verdunstet anfangs durchsichtiges Gummi lässt, das sich nach einigen Tagen in Krystalle verwandelt. Färbt sich weniger rasch an der Luft als die übrigen Salze.

Digitalsaures Bleioxyd ist weiss, schwer und unlöslich, das *Kupferoxydsalz* grün, unlöslich, das *Silberoxydsalz* weiss, unlöslich in Wasser, löslich in Salpetersäure.

Digitalsaures Natron fällt aus wässrigem *Eisenvitriol* reichliche Flocken, aber verändert *essigsaures Eisenoxyd* nicht.

Digitalsäure löst sich sehr leicht in *Weingeist*, weniger in *Aether*.

4. Fette Säure aus Digitalis.

Kosmann (1846). *J. Chim. méd.* 22, 377.

Acide digitoléique.

Vergl. Kosmann's Digitalin (VII, 1256).

Die dort gewonnene ätherische Lösung der Säure lässt beim Verdunsten ein grünes Oel zurück, welches bald körnig-krystallisch erstarrt. Man löst in wässrigem 2-fach-kohlensaurem Natron, fällt mit Essigsäure, wäscht und löst in Aether, wo es beim Verdunsten zurückbleibt.

Grüne, sternförmig gruppirte Nadeln, die bei 30° schmelzen, auf Papier Fettflecke machen, nicht unangenehm riechen und bitter und scharf schmecken. Röthet in Weingeist gelöst Lackmus.

Löst sich wenig in *Wasser*. — Zersetzt die wässrigen *kohlensauren* und *2-fach-kohlensauren* Alkalien und löst sich in ihnen, durch Säuren in grünen Flocken fällbar. Bildet mit den schweren Metalloxyden unlösliche, gelbe oder grüne flockige Salze.

Kalisalz. — Die Säure löst sich langsam in kaltem wässrigem 2-fach-kohlensaurem Kali. Verdunstet man zur Trockne und erschöpft den Rückstand mit kaltem Weingeist von 85 Proc., so lässt die Lösung beim Verdunsten grünbraunen, undeutlich krystallischen Rückstand, der kein kohlensaures Kali enthält und dessen wässrige Lösung wie Seifenwasser schäumt.

Natronsalz. — Wie das Kalisalz zu erhalten. Weiche Seife, löslich in Aether.

Barytsalz. — Aus dem Kalisalz durch doppelte Zersetzung dargestellt. Flocken, die bei 100° grün und klebrig werden. Hält 18,72 Proc. Baryt und 81,28 Proc. Säure.

Bleisalz. — Aus dem Natronsalz und Bleizucker durch doppelte Zersetzung. Grüne, klebrige Flocken, bei 60° schmelzbar, beim Erkalten nicht krystallisch erstarrend. Hält 25,13 Proc. Bleioxyd und 74,87 Proc. Säure. Zerfällt beim Uebergiessen mit Aether in lösliches saures und ungelöst bleibendes basisches Salz, letzteres bei 100° 64,88 Proc. Bleioxyd und 35,12 Proc. Säure haltend.

Die Säure löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Stammkern $C^{32}H^{32}$.

Ceten.

$C^{32}H^{32}$.

DUMAS u. PELIGOT. *Ann. Chim. Phys.* 62, 8; *Pogg.* 36, 139; *J. pr. Chem.* 9, 285.

BERTHELOT. *Compt. rend.* 44, 1350; *N. Ann. Chim. Phys.* 51, 81; *Chim. organ.* 1, 121; *Ann. Pharm.* 104, 184; *J. pr. Chem.* 72, 106; *Chem. Centr.* 1857, 579.

Cétène. Cetylen. Aethalen. Vergl. IV, 137.

Bildung. 1. Aus Aethal durch Phosphorsäure. DUMAS u. PELIGOT. — 2. Chlorcetylafer wird bei anhaltendem Kochen unter Entweichen von Salzsäure zu Ceten. TUTTSCHEFF. — 3. Beim Einwirken von Fünffachchlorphosphor auf Aethal, neben Chlorcetylafer und Cetenphosphorsäure. TUTTSCHEFF. — 4. Bei der trocknen Destillation von Wallrathfett. SMITH. — 5. Ein bei der trocknen Destillation von Stearinsäure auftretendes Oel ist vielleicht Ceten. REDTENBACHER.

Darstellung. Man destillirt Aethal 1 oder 2 Mal mit gepulvertem käuflichen Phosphorglas und das entstandene Product mit wasserfreier Phosphorsäure. DUMAS u. PELIGOT. Das bei raschem Destilliren von Wallrath übergehende Destillat bildet beim Behandeln mit Kalilauge eine Seife, aus deren wässriger Lösung Aether Ceten aufnimmt. SMITH.

Eigenschaften. Farbloses, nicht gefrierbares Oel, das auf Papier Fettflecke macht. Kocht bei 275° (274°, TUTTSCHEFF) ohne Zersetzung. Neutral, geschmacklos. Dampfdichte = 8,007. DUMAS u. PELIGOT. Spec. Gew. 0,7893 bei 15°2, das spec. Gew. des Wassers von 4° gleich 1. MENDELEJEF. (*Compt. rend.* 51, 97; *Lieb. Kopp* 1860, 7).

			DUMAS u. PELIGOT.	SMITH.		Maass.	Dichte.
32 C	192	85,71	84,98	84,40	C-Dampf	32	13,312
32 H	32	14,29	14,20	14,12	H-Gas	32	2,218
$C^{32}H^{32}$	224	100,00	99,08	98,52	Ceten-Dampf	2	15,530
						1	7,765

Brennt mit rein weisser Flamme. Dumas u. Peligot. — Vereinigt sich bei gewöhnlicher Temperatur und bei 100° mit *Salzsäure* und *Hydrobromsäure*. Erhitzt man Ceten mit viel überschüssiger, kalt gesättigter wässriger Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so wird bei 100-stündigem Erhitzen etwa die Hälfte des Cetens in Chlorcetylafer (oder eine isomere Verbindung, wie dieses wenigstens für die Amylreihe erwiesen ist? Kr.) verwandelt, doch ist keine Trennung von überschüssigem Ceten auszuführen. Berthelot.

Ceten löst sich nicht in *Wasser*, sehr leicht in *Weingeist* und *Aether*. Dumas u. Peligot.

Cetyläther.

$$C^{32}H^{33}O = C^{32}H^{32},HO.$$

Richtiger $C^{64}H^{66}O^{2} = C^{32}H^{33}O,C^{32}H^{33}O$.

Fridau. *Ann. Pharm.* 83, 22.

Cetyloxyd.

Man erhitzt Jodcetylafer mit Aethalnatrium auf 110°, bis es unter Abscheidung von Jodnatrium zerlegt ist, löst das Product in Aether, trennt es durch Auskochen mit Wasser von Jodnatrium, und reinigt völlig durch oftmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist, Waschen und Ausschmelzen der Krystalle mit Wasser. — Beim Erhitzen von Aethal mit Vitriolöl wird ein Gemenge erhalten, nach Heintz von Cetyläther mit Cetylaldehyd. Vergl. VII, 1263.

Schöne, glänzende Blätter, die bei 55° schmelzen, bei 53°5 zur grossstrahligen Masse erstarren. Bräunt sich bei 180°, entwickelt schwachen Fettgeruch und etwas braunes Destillat, der Rest geht bei etwa 300° unverändert über.

Wird durch Vitriolöl zersetzt, durch kochende Salzsäure oder Salpetersäure nicht verändert.

			Fridau. Mittel.
32 C	192	82,40	82,02
33 H	33	14,17	14,24
O	8	3,43	3,74
$C^{32}H^{33}O$	233	100,00	100,00

Aethal.

$$C^{32}H^{34}O^{2} = C^{32}H^{32},H^{2}O^{2}.$$

Chevreul. *Ann. Chim. Phys.* 7, 157. — *Recherches sur les corps gras.* 161 und 239.
Lecanu u. Bussy. *J. Pharm.* 12, 625; *Mag. Pharm.* 17, 150; *Ann. Chim. Phys.* 34, 57.
Dumas u. Peligot. *Ann. Chim. Phys.* 62, 5; *J. pr. Chem.* 9, 285.
Dumas u. Stass. *Ann. Chim. Phys.* 73, 113; *Ann. Pharm.* 35, 139.
L. Smith. *Ann. Pharm.* 42, 241; *N. Ann. Chim. Phys.* 6, 40.

Stenhouse. *Phil. Mag. J.* 20, 271; *Mem. Chem. Soc.* 1, 43; *J. pr. Chem.* 27, 253.
Fridau. *Ann. Pharm.* 83, 1; Ausz. *J. pr. Chem.* 57, 457; *N. Ann. Chim. Phys.* 36, 365. — Vorl. Anzeige *Ann. Pharm.* 80, 117.
W. Heintz. Zugleich als Uebersicht über Heintz' sämmtliche Arbeiten über die Fette. — *1.* Schmelzpunct des Stearins: *Berl. Acad. Ber.* 1849, 222; *J. pr. Chem.* 48, 382; *Pharm. Centr.* 1850, 188; *Inst.* 1849, 390; *Lieb. Kopp* 1849, 342. — 2. Hammeltalg, Wallrath, Menschenfett: *Pogg.* 84, 221 und 238; *J. pr. Chem.* 53, 443; *Ann. Pharm.* 80, 293; *Pharm. Centr.* 1851, 645; *Inst.* 1852, 63; *Lieb. Kopp* 1851, 446. — *3.* Wallrath: *Pogg.* 87, 21 und 267; *J. pr. Chem.* 57, 30; *Pharm. Centr.* 1852, 583; *Chem. Gaz.* 1852, 321; *N. Ann. Chim. Phys.* 37, 361; *Lieb. Kopp* 1852, 503. — *4.* Hammeltalg, Gemengtheit der Margarinsäure: *Pogg.* 87, 553; *J. pr. Chem.* 57, 300; *Ann. Pharm.* 84, 297; *Pharm. Centr.* 1852, 777; *Chem. Gas.* 1853, 41; *Lieb. Kopp* 1852, 515. — 5. Rindstalg: *Pogg.* 89, 579; *Ann. Pharm.* 88, 295; *Lieb. Kopp* 1853, 445. — *6.* Butter: *Pogg.* 90, 137; *Ann. Pharm.* 88, 300; *J. pr. Chem.* 60, 301; *Chem. Gaz.* 1853, 441; *N. J. Pharm.* 25, 71; *Lieb. Kopp* 1853, 447. — *7.* Wallrath: *Pogg.* 92, 429 und 588; *Ann. Pharm.* 92, 291; *J. pr. Chem.* 62, 349 und 482; 63, 162; *Pharm. Centr.* 1854, 585; *Phil. Mag.*(4) 9, 74; *Inst.* 1854, 405; *Lieb. Kopp* 1854, 456. — *8.* Schmelzpunct des Stearins: *Pogg.* 93, 431; *Ann. Pharm.* 92, 300; *J. pr. Chem.* 63, 168; *Pharm. Centr.* 1854, 777; *Inst.* 1855, 116; *Chem. Gaz.* 1854, 461; *Lieb. Kopp* 1854, 447. — *9.* Stearins. gegen Salpeters.: *Pogg.* 93, 443; *Ann. Pharm.* 92, 290; *J. pr. Chem.* 64, 56; *Lieb. Kopp* 1854, 446. — *10.* Heintz u. Hetzer gegen Collet, Olivenöl: *J. pr. Chem.* 64, 111; *Lieb. Kopp* 1854, 461. — *11.* Aethal gegen Kalkkalihydrat: *Pogg.* 93, 519; *Ann. Pharm.* 92, 299; *J. pr. Chem.* 63, 364; *Pharm. Centr.* 1854, 907; *Lieb. Kopp* 1854, 460. — *12.* Gegen Scharling: *Ann. Pharm.* 97, 271; *Lieb. Kopp* 1855, 616. — *13.* Destill. der Stearins.: *Pogg.* 94, 272; *J. pr. Chem.* 64, 413; *Pharm. Centr.* 1855, 174; *Inst.* 1855, 235; *Lieb. Kopp* 1855, 514. — *14.* Destill. des stearins. Kalks: *Pogg.* 96, 65; *J. pr. Chem.* 66, 121; *Pharm. Centr.* 1855, 591; *Inst.* 1855, 432; *Lieb. Kopp* 1855, 516. — *15.* Olivenöl: *J. pr. Chem.* 70, 366; *Pharm. Centr.* 1857, 735; *Lieb. Kopp* 1857, 353. — *16.* Cetylverbind., künstliche Margarins.: *Pogg.* 102, 257; *J. pr. Chem.* 72, 173, *Chem. Centr.* 1857, 684; *Lieb. Kopp* 1857, 355 und 445. — Zusammenstellung von *1* bis *14*: *J. pr. Chem.* 66, 1.
Becker. *Ann. Pharm.* 102, 209; *J. pr. Chem.* 72, 126; *Chem. Centr.* 1857, 486; *N. Ann. Chim. Phys.* 52, 340; *Lieb. Kopp* 1857, 355.
Berthelot. *Compt. rend.* 44, 1350; *N. Ann. Chim. Phys.* 51, 81; *N. J. Pharm.* 32, 90; *J. pr. Chem.* 72, 106; *Ann. Pharm.* 104, 184; *Chem. Centr.* 1857, 573; *Lieb. Kopp* 1857, 425. — *Compt. rend.* 47, 262; *N. Ann. Chim. Phys.* 56, 51; *Ann. Pharm.* 112, 356; *Lieb. Kopp* 1858, 417.
Tuttscheff. *Krit. Zeitschr.* 4, 59; *Lieb. Kopp* 1860, 405.

Cetylalkohol. — Von Chevreul 1818 zuerst beschrieben. — Findet sich im Wallrath in ätherartiger Verbindung mit verschiedenen fetten Säuren.

Darstellung. 1. Man verseift Wallrath nach VII, 514 mit weingeistigem Kali und trennt in der dort angegebenen Weise die fetten Säuren als Barytsalze vom Aethal, welches in Aether gelöst bleibt. Man destillirt aus der ätherischen Lösung des Aethals den Aether ab, kocht den Rückstand anhaltend mit verdünnter Salzsäure, wodurch etwas beigemengter Baryt ausgezogen wird, löst in warmem Weingeist und reinigt das beim Erkalten und Einengen herauskrystallisirende Aethal durch wiederholtes Auspressen und Umkrystallisiren aus Weingeist. Kleine Mengen Wallrath, die der Verseifung entgangen sind, scheiden sich bei langsamem Erkalten der

nicht zu concentrirten weingeistigen Lösung zuerst aus, so dass die Aethallösung von ihnen abgegossen und das nunmehr Herauskrystallisirende auf den Schmelzpunct von 49 bis 49°5 gebracht werden kann. HEINTZ. Oder man kocht das zuerst abgeschiedene Aethal nochmals mit etwas weingeistigem Kali, um sicher alles Wallrath zu zersetzen. HEINTZ. BECKER. — 2. Man schmelzt Wallrath mit seinem halben Gewicht Kalihydrat, wobei die Temperatur nicht über 110 bis 120° steigen darf, behandelt die Masse mit kochender wässriger Salzsäure, schmelzt das aufschwimmende ölige Gemenge von fetten Säuren und Aethal nochmals mit Kalihydrat, vertheilt die Masse in heissem Wasser, fällt mit salzsaurem Kalk, sammelt und trocknet den Niederschlag. Trennung des Aethals von der Kalkseife durch heissen Weingeist oder Aether nach 1. DUMAS u. PELIGOT. SMITH. FRIDAU wendet statt des festen Kalihydrats eine beim Erkalten erstarrende Lösung an; CHEVREUL verseift mit starker wässriger Kalilauge, wozu indess mehrtägiges Erhitzen nöthig ist. Das Aethal ist noch durch Destillation zu reinigen. DUMAS u. PELIGOT.

Das so erhaltene Aethal ist nicht die reine Verbindung $C^{32}H^{34}O^2$, sondern hält ausser dieser, welche die Hauptmasse bildet, noch kleine Mengen Stethal, $C^{36}H^{38}O^2$, Methal (VII, 1138) und Lethal (VII, 512) beigemengt, welche Alkohole jedoch bislang nicht völlig abgeschieden und nicht in reinem Zustande erhalten wurden. Ihre Anwesenheit ergiebt sich aus dem VII, 1263 angeführten Verhalten des Aethals gegen Kalkkalihydrat. Wird das Aethal aus Weingeist mehrfach umkrystallisirt, bis sein Schmelzpunct bei etwa 49° liegt, so bleibt ein Theil des Aethals mit allem oder fast allem Methal und Lethal in den Mutterlaugen, während das Herauskrystallisirte neben Aethal besonders Stethal hält. HEINTZ.

Eigenschaften. Krystallisirt nach dem Schmelzen bei langsamem Erkalten in glänzenden Blättern; schiesst aus der heissen weingeistigen Lösung in kleinen Blättchen an, die weniger glänzen als die des Wallrathfettes. Farblos, durchscheinend. Schmilzt über 48°, CHEVREUL, bei 48°3, STENHOUSE, bei 49°5, HEINTZ, und gesteht dann bei 48°. Verdampft schon beim Kochen des Wallraths mit Kalilauge, sodass ein darübergehaltener Trichter damit bedeckt wird; auch völlig an der Luft in einer erhitzten Schale, CHEVREUL, und geht bei wiederholtem Destilliren völlig unzersetzt über. BUSSY u. LECANU. — Siedpunct gegen 400°. DUMAS u. PELIGOT. Geruchlos, geschmacklos, neutral. — Spec. Wärme, latente Dampfwärme und latente Schmelzwärme, vergl. *N. Ann. Chim. Phys.* 37, 461 nach FAVRE u. SILBERMANN.

			CHEVREUL.	DUMAS u. PELIGOT.	STENHOUSE.	HEINTZ.
32 C	192	79,34	78,68	78,10	78,22	79,27
34 H	34	14,05	13,95	14,24	13,96	14,06
2 O	16	6,61	7,37	7,66	7,82	6,67
$C^{32}H^{34}O^2$	242	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Ist als ein Alkohol zu betrachten (IV, 161).

Zersetzungen. 1. Beim Durchleiten seines Dampfes durch ein *glühendes* Rohr werden gasförmige und flüssige Kohlenwasserstoffe, die gleiche Atome Kohle und Wasserstoff halten, gebildet, unter ihnen Propylen, C^6H^6, in grösserer Menge. CAHOURS (*Compt. rend.* 31, 142). — 2. *Verbrennt* beim Erhitzen an der Luft wie Wachs. CHEVREUL. — 3. Wird durch wiederholtes Destilliren mit trockner *Phosphorsäure* in Ceten (VII, 1259) verwandelt. DUMAS u. PELIGOT. — 4. Einleiten von *Salzsäuregas* in geschmolzenes oder in absolutem Weingeist gelöstes Aethal verändert den Schmelzpunct wenig und erzeugt keinen Chlorcetylafer. HEINTZ. — 5. Beim Kochen von Aethal mit 100 Th. *Salpetersäure* von 1,28 spec. Gew. wird viel salpetrige Säure entwickelt und bei wiederholtem Destilliren und Zurückgiessen, bis sich der Rückstand im Destillat löslich zeigt, eine krystallische saure Masse gebildet, die Kalkwasser nicht fällt. CHEVREUL. — 6. Beim Erhitzen mit *2fach-chromsaurem Kali* und verdünnter Schwefelsäure wird Cetylaldehyd gebildet. FRIDAU.

7. Wird durch kaltes *Vitriolöl* nicht verändert, beim Erwärmem damit in Cetenschwefelsäure verwandelt und verkohlt beim Destilliren mit Vitriolöl. DUMAS u. PELIGOT. Aethal färbt sich mit 10 Th. Vitriolöl bei 18° in 2 Stunden blassrothgelb und entwickelt wenig schweflige Säure; bei 100° färbt es sich stark braunroth, entwickelt viel schweflige Säure und löst sich nur dem kleineren Theil nach mit geringer Färbung in der Säure, über 100° schwärzt es sich ohne sich zu lösen und entwickelt wie es scheint auch Hydrothion. CHEVREUL. Mit geschmolzenem Aethal erzeugt schon kaltes Vitriolöl Cetenschwefelsäure, aber erhitzt man Aethal mit 1/2 Th. Vitriolöl bei Luftabschluss im Wasserbade, so entweicht schweflige Säure, die dunkelbraune Masse hält kaum Cetenschwefelsäure, aber einen in Weingeist unlöslichen Körper, der in der Kälte erstarrt. Nach 8-maligem Umkrystallisiren aus Aether mit Hülfe von Thierkohle wird er von 53°4, aber noch nicht von constantem Schmelzpunct erhalten, hält im Mittel 81,40 Proc. C, 13,84 H und 4,76 O, ist also wohl ein Gemenge von Cetyläther und Cetylaldehyd und dem gleich, welches bei Darstellung von Cyancetyl und von künstl. Margarinsäure gebildet wird. HEINTZ.

Dasselbe Gemenge entsteht, wenn Aethal mit überschüssigem Kochsalz und einer zur Zersetzung des Chlornatriums nicht völlig genügenden Menge Vitriolöl erhitzt wird, und wird aus dem Product mit kochendem Aether ausgezogen. Bei 13-maligem Umkrystallisiren aus Aetherweingeist erhöht es seinen Schmelzpunct von 47°9 auf 55°7. Die bei 53° schmelzende Substanz hält 81,24 C, 13,75 H und 5,01 O. HEINTZ.

8. Durch *Jod* und *Phosphor* wird Jodcetylafer, durch *Brom* und Phosphor Bromcetylafer gebildet. FRIDAU. — 9. Aethal erhitzt sich mit *Fünffachchlorphosphor,* entwickelt viel Salzsäuregas, bildet Chlorphosphorsäure, Chlorcetylafer, DUMAS u. PELIGOT, ausserdem Ceten und im Rückstande bleibende Cetenphosphorsäure. TUTTSCHEFF.

10. Durch Erhitzen mit 5 bis 6 Th. *Kalkkalihydrat* auf 210 bis 220° wird Aethal unter Freiwerden von Wasserstoff in palmitinsaures Kali verwandelt. $C^{32}H^{34}O^2 + KO,HO = C^{32}H^{31}KO^4 + 2H$. DUMAS u. STASS. Erst wenn man auf 263 bis 275° erhitzt, wird lebhaft Wasserstoff entwickelt; die entstehende Säure ist ein Gemenge, das ausser viel Palmitinsäure noch Stearinsäure, Myristinsäure und

Laurinsäure enthält. Letztere 3 Säuren werden in derselben Weise aus den für sich nicht abscheidbaren Beimengungen des Aethals, dem Stethal, Methal und Lethal, wie Palmitinsäure aus dem eigentlichen Aethal gebildet. HEINTZ. SCHARLING (*Ann. Pharm.* 96, 236) fand im Rückstand vom Erhitzen des Aethals mit Kalkkalihydrat auch Buttersäure, die aber nach HEINTZ nur bei Luftzutritt sich zeigt.

11. *Kalium* oder *Natrium* entwickeln aus geschmolzenem Aethal Wasserstoffgas und bilden Aethal-Kalium oder -Natrium, Verbindungen, in denen 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Metall vertreten ist und die mit verdünnter Salzsäure in Kochsalz und Aethal zerfallen. LÖWIG (*Pogg.* 43, 622). FRIDAU. Aethalnatrium, bei 110° erhalten, ist fest, gelblichgrau und schmilzt bei 100° theilweis, völlig bei 110°. Es wird durch kochendes Wasser nicht verändert. FRIDAU.

12. Aethal wird durch *Schwefelkohlenstoff* und *Kalihydrat* in cetenxanthonsaures Kali verwandelt. PROVOSTAYE u. DESAINS. — 13. Aus den *organischen Säuren* und Aethal werden unter Austritt von Wasser die Cetylester erhalten. Diejenigen mit Essigsäure, Buttersäure, Benzoesäure und Stearinsäure bilden sich beim Erhitzen dieser Säuren mit Aethal auf 200°. BERTHELOT. Beim Erhitzen mit Bernsteinsäure wird Bernsteincetylester, beim Erhitzen mit Oxalsäure keine entsprechende Verbindung erhalten. TUTTSCHEFF. Essigcetylester bildet sich unter Mitwirkung von Vitriolöl oder Salzsäure in einem Gemenge von Aethal und Essigsäure, Benzoecetylester aus Aethal und Chlorbenzoyl. BECKER. — Erhitzt man Aethal mit der aequivalenten Menge Essigsäure 9 Stunden auf 100°, so werden 38,7 Proc, in 40 Stunden 63,7 Proc. Aethal gebunden, während, wenn statt des Aethals Weingeist angewandt wird, 41,2 und 59,8 Proc. in Vinester übergeführt werden. BERTHELOT u. PÉAN DE ST. GILLES (*Compt. rend.* 55, 42).

14. Das mit Natrium verbundene Aethal wird durch *Chloroform* und durch *Chloraethylen* (Oel des oelerzeugenden Gases, IV, 694) angegriffen, TUTTSCHEFF; es zerlegt sich mit *Hydriod-Anilin* bei 120° rasch zu Kochsalz und Krystallen, die schwieriger als Aethal schmelzen und sich leichter als dieses in Weingeist lösen; es bildet beim Erhitzen mit *Jodcetylafer* Cetyläther. FRIDAU.

Verbindungen. Aethal löst sich nicht in *Wasser* und wird durch Kochen damit nicht verändert. CHEVREUL.

Es bildet mit *Zweifachchlorzinn* eine krystallisirbare Verbindung. LEWY (*Compt. rend.* 21, 371).

Aethal löst sich in *Weingeist* von 0,812 spec. Gew. bei 54° nach allen Verhältnissen und krystallisirt beim Erkalten zum Theil. Es löst sich leicht in *Aether*. — Es mischt sich mit *fetten Säuren*. 60 Th. eines bei 45° schmelzenden Gemenges von Margarinsäure und Oelsäure liefern durch Zusatz von 40 Th. Aethal ein bei 43 bis 44° schmelzendes Gemisch. CHEVREUL.

Anhang zu Aethal.

Wallrathfett.

Der Wallrath, *Sperma Ceti*, findet sich in besonderen Höhlen im Kopfe des *Physeter macrocephalus*, *Tursio* u. A. und des *Delphinus edentulus*, mittelst der

thierischen Wärme im Wallrathöl gelöst, nach dem Tode herauskrystallisirend; er wird vom Oel durch Filtration und durch Behandeln mit schwacher Kalilauge möglichst befreit und geschmolzen. Die ausgegossene und erstarrte Masse, der Wallrath des Handels, ist weiss, schuppig, spröde, zart anzufühlen, von 0,943 spec. Gew. bei 15° (0,843 bei 50°, 0,824 bei 81°, 0,813 bei 94°, das spec. Gew. des Wassers bei 15° = 1 gesetzt), SAUSSURE, von 38 bis 47° Schmelzpunct, fast geschmacklos, geruchlos und neutral.

Der Wallrath findet sich auch in kleiner Menge im Döglingthran von *Balaena rostrata*, SCHARLING (*J. pr. Chem.* 43, 257), und mit wenig abweichenden Eigenschaften im Oel von *Delphinus globiceps*. CHEVREUL.

Entzieht man dem Wallrath durch kalten Weingeist anhängendes Wallrathöl und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus heissem Weingeist um, so wird das Wallrathfett, *Cétine* von CHEVREUL erhalten. Dieses lässt sich durch Umkrystallisiren aus kochendem Aether noch weiter reinigen. HEINTZ. HOFSTÄDTER.

Eigenschaften des Wallrathfettes. Zarte, weisse, perlglänzende Blättchen; schmilzt bei 49°, CHEVREUL, 53°5, HEINTZ, 54°5, HOFSTÄDTER, und erstarrt bei 48°9 bis 49°4, STENHOUSE, 50°5, HOFSTÄDTER, zur festen, strahligen Masse. Verdampft bei abgehaltener Luft nahe bei 360° ohne Zersetzung. Vergl. unten. — Geruchlos, neutral. CHEVREUL. Das aus Delphinöl krystallisirte und durch Weingeist gereinigte Wallrathfett erstarrt theilweis bei 45°, völlig bei 43°5. CHEVREUL.

			CHEVREUL.	SMITH.	STENHOUSE.	HEINTZ.
64 C	384	80,00	80,00	79,71	78,66	80,03
64 H	64	13,33	12,80	13,30	13,21	13,25
4 O	32	6,67	7,20	6,99	8,13	6,72
$C^{64}H^{64}O^4$	480	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Wallrathfett ist unter Austritt von Wasser aus Palmitinsäure und Aethal gebildet, oder doch unter Aufnahme von Wasser in diese Verbindungen zerlegbar, L. SMITH, und somit als Palmitin-Cetylester zu betrachten. Es liefert beim Verseifen ausser Palmitinsäure noch kleine Mengen Stearinsäure, Myristinsäure und Laurinsäure, ausser Aethal noch Stethal, Methal und Lethal, welche Säuren und Alkohole als dem Palmitincetylester ähnliche Verbindungen beigemengt sind. HEINTZ. — Die ätherartige Natur des Wallraths wurde zuerst von CHEVREUL, genauer von DUMAS u. PELIGOT erkannt, welcher erstere die beim Verseifen auftretenden Säuren für Oelsäure und Margarinsäure hielt.

Zersetzungen. 1. Bei der *trocknen Destillation* wird ein Destillat von niedrigerem Schmelzpunct (23°5, CHEVREUL, 23°, BUSSY u. LECANU) als Wallrathfett erhalten, das an Wasser keine Sebacylsäure abgibt (daher Wallrathfett keine Oelsäure halten kann, STENHOUSE), mit Kalilauge verseifbar. Aus dieser Seifenlauge nimmt Aether ein Oel, wohl Ceten, und vielleicht etwas unzersetztes Wallrathfett auf; die Seife hält (bei 55° schmelzende) Palmitinsäure und eine aus dem Wallrathöl stammende flüssige Säure. Ausserdem treten gegen Ende der Destillation Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Vinegas auf, während Kohle bleibt. Aethal wird dabei nicht gebildet. L. SMITH. BUSSY u. LECANU erhielten noch Essigsäure und eine gelbe, campherartige Materie, vielleicht Chrysen (VII, 473). — 2. Wallrathfett *verbrennt* mit heller Flamme wie Wachs. — 3. Es wird durch überhitzte *Wasserdämpfe* bei 160° wie durch starke Basen zerlegt. SCHARLING.

4. Erhitzt man Wallrathfett mit *Salpetersäure*, so werden langsam salpetrige Dämpfe entwickelt, noch nach 3 bis 4 Tagen schwimmt das Fett theilweis mit ranzigem Geruch auf der Säure und ist erst nach 10 Tagen unter Zusatz von neuer Säure gelöst, erst nach 15 bis 20 Tagen völlig oxydirt. SMITH. Nach 24stündiger Einwirkung der Säure ist das Wallrathfett weich und krystallisch, leicht löslich in Kalilauge geworden; aus der alkalischen Lösung

scheiden Mineralsäuren eine feste und eine ölige Säure. RADCLIFF (*Ann. Pharm.* 43, 349). Bei dieser Oxydation werden gebildet: a. Oenanthylsäure (VI, 358), als flüchtiges Oel auf dem Destillat schwimmend. RADCLIFF. ARPPE. — b. Bernsteinsäure, CHEVREUL, von RADCLIFF und ARPPE bestätigt. — c. Nach SMITH Adipinsäure (V, 816), die weder RADCLIFF noch ARPPE fanden, und die letzterer überhaupt nicht als selbstständige Verbindung anerkennt, sondern für ein Gemenge von Bernsteinsäure mit leichter schmelzbaren Säuren hält. — d. Pimelinsäure (VI, 367) nach RADCLIFF. Auch die Selbstständigkeit dieser Säure bezweifelte ARPPE früher (*Ann. Pharm.* 115, 143), aber neuerdings (*Ann. Pharm.* 124, 98) erkennt er sie an. Indem ARPPE (*Ann. Pharm.* 120, 292; 124, 98) Wallrathfett mit 2 Th. Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. in einer Retorte 10 Stunden unter Zurückgiessen des Destillats kochte, die saure Lösung entfernte, frische Säure aufgoss und so 8 bis 10 Tage fortfuhr, erhielt er ausser der flüchtigen Oenanthylsäure ein nicht flüchtiges, beim Erkalten schwierig erstarrendes Oel und eine saure Lösung, aus der er Bernsteinsäure, Korksäure, Pimelinsäure (vergl. über diese ARPPE's neuere Angaben: *Ann. Pharm.* 124, 98) und Sebacylsäure schied. Vergl. auch unten die Zersetzung der Oelsäure durch Salpetersäure.

5. Wallrathfett löst sich in 10 Th. *Vitriolöl* in einigen Stunden zur dicken gelben Flüssigkeit, die sich beim Stehen in 2 Schichten theilt, beim Erhitzen schweflige Säure und vielleicht Hydrothion entwickelt und verkohlt. CHEVREUL. — 6. Wallrathfett verseift mit wässriger *Kalilauge* weit langsamer als Talg, rascher mit weingeistigem oder mit schmelzendem Kalihydrat und liefert die (VII, 1265) angeführten Producte. Bei zu starkem Erhitzen mit Kalihydrat entweicht der zur Bildung des Aethals nöthige Wasserstoff. $C^{64}H^{64}O^4 + 2KO,HO = 2C^{32}H^{31}KO^4 + 4H$. GERHARDT (*Précis* 1, 131). Das Wallrathfett des Delphinöls verseift sich leichter und liefert mehr fette Säure und weniger Aethal, als das gewöhnliche. CHEVREUL. — Ueber die Verfälschungen des Wallraths und ihre Erkennung vergl. CHATEAU (*Mulh. Soc. Bull.* 32, 415).

Wallrathfett löst sich nicht in flüssiger *Kohlensäure*. GORE. — Es löst sich in 6,33 Th. kochendem *Weingeist* von 0,791 spec. Gew., in 40 Th. von 0,821 spec. Gew. (nach einer späteren Angabe in 33 Th. von 0,834 spec. Gew.) und krystallisirt beim Erkalten grösstentheils. CHEVREUL. — Es löst sich schon in der Kälte völlig in *Aether*, in heissem so reichlich, dass die Lösung beim Erkalten gesteht. Es löst sich in erwärmtem *Holzgeist*, in *flüchtigen* und *fetten Oelen*.

Cetylaldehyd.

$$C^{32}H^{32}O^2 = C^{32}H^{32},O^2.$$

FRIDAU. *Ann. Pharm.* 83, 23.

Palmitinaldehyd.

Man erhitzt ein Gemenge von Aethal und 2-fach-chromsaurem Kali mit verdünnter Schwefelsäure bis zum Schmelzen des Aethals, wo sich die Masse unter lebhaftem Aufschäumen schwärzt. Man erwärmt, wenn die Einwirkung nachlässt, kocht die Masse wiederholt mit Wasser aus und reinigt die ungelöste Fettmasse durch Umkrystallisiren, wozu man nacheinander schwachen und starken Weingeist, Aether, Aetherweingeist und endlich kochenden Weingeist anwendet. Die Krystalle werden mit Wasser ausgekocht, geschmolzen und durch Baumwolle filtrirt. Bei zu hoher Temperatur oder zu concentrirter Schwefelsäure wird ein dunkles Harz erhalten, das sich nicht mehr reinigen lässt. — Ausbeute sehr gering. Beim Erhitzen von Aethal mit Vitriolöl wird Cetylaldehyd mit Cetyläther gemengt erhalten. HEINTZ. Vergl. VII, 1263.

Schöne, farblose Krystalle. Schmilzt bei 52°, erstarrt bei 50° zur strahligen Masse. Bräunt sich bei 160°, sehr schwer flüchtig.

			FRIDAU. Mittel.
32 C	192	80,00	79,55
32 H	32	13,33	13,24
2 O	16	6,67	7,21
$C^{32}H^{32}O^2$	240	100,00	100,00

Lässt sich nicht mit *Ammoniak* oder *Anilin* verbinden. — Vereinigt sich nicht mit *zweifach-schwefligsauren* Alkalien. LIMPRICHT (*Ann. Pharm.* 94, 246).

Palmitinsäure.

$$C^{32}H^{32}O^4 = C^{32}H^{32},O^4.$$

CHEVREUL. *Recherches sur les corps gras.* 59.
DUMAS u. STASS. *Ann. Chim. Phys.* 73, 113; *Ann. Pharm.* 35, 139.
VARRENTRAPP. *Ann. Pharm.* 35, 209.
FREMY. *Ann. Pharm.* 36, 44.
STENHOUSE. *Ann. Pharm.* 36, 50; *Phil. Mag. J.* 18, 186.
L. SMITH. *Ann. Pharm.* 42, 241; *N. Ann. Chim. Phys.* 6, 40.
B. STHAMER (u. MEYER). *Ann. Pharm.* 43, 335.
H. SCHWARZ. *Ann. Pharm.* 60, 69.
HEINTZ. An den (VII, 1261) angegebenen Orten.
v. BORCK. *J. pr. Chem.* 49, 395; *Pharm. Centr.* 1850, 555; *Chem. Gaz.* 1850, 309; *Lieb. Kopp* 1850, 404.
BERTHELOT. 1. Glyceride: *Compt. rend.* 36, 27; *N. J. Pharm.* 23, 410; *J. pr. Chem.* 58, 412. — *Compt. rend.* 37, 398; *N. J. Pharm.* 24, 259; *J. pr. Chem.* 60, 193; *Ann. Pharm.* 88, 304; *Chem. Soc. Qu. J.* 6, 280; Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 41, 216; Ausz. *J. pr. Chem.* 62, 451. — 2. Bildung von Estern: *Compt. rend.* 37, 885; *J. pr. Chem.* 61, 156; *Ann. Pharm.* 88, 312; *Pharm. Centr.* 1854, 43; Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 41, 432. — 3. Mannitanide: *Compt. rend.* 41, 452; *J. pr. Chem.* 67, 235; Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 47, 297.
MASKELYNE. *Chem. Soc. Qu. J.* 8, 1; *J. pr Chem.* 65, 287; *Pharm. Centr.* 1855, 417.

Geschichte. Vergl. IV, 193 unten und 194. CHEVREUL unterschied 1820 die beim Verseifen von Fetten auftretenden festen Säuren als *Acide margarique* und *Acide margareux*, später *Acide stéarique*, erstere von 60° Schmelzpunct, letztere von 75° Schmelzpunct, bei 70° erstarrend. Er hielt die Verschiedenheit beider Säuren nicht für völlig feststehend, sondern vermuthete, die Margarinsäure könne ein Gemenge von Stearinsäure mit einer leichter schmelzbaren sauerstoffreicheren Säure sein. Nach CHEVREUL wurden Säuren von abweichendem Schmelzpunct mehrfach mit Margarinsäure vereinigt, der man dann die Formel $C^{34}H^{34}O^4$ ertheilte; andererseits wurden Palmitinsäure und viele Gemenge von Palmitinsäure oder Stearinsäure mit anderen Säuren mit besonderem Namen belegt. HEINTZ zeigte dann 1852 und später, dass:

1. beim Verseifen von Fetten nur Säuren erhalten werden, deren Formel eine durch 4 ohne Bruch theilbare Anzahl von Kohlenstoffatomen einschliesst;

2. die Margarinsäure der meisten Chemiker in Palmitinsäure und Stearinsäure zerlegbar ist;

3. dass fette Säuren auch dann noch Gemenge sein können, wenn weder ihre Zusammensetzung, noch ihr Schmelzpunct beim Umkrystallisiren verändert werden;

4. dass aber solche Gemenge durch partielle Fällung (nach VII, 1139) zerlegt werden können;

5. dass sie in Bezug auf ihren Schmelzpunct und ihre Art zu erstarren von den reinen Säuren abweichen.

Ausserdem hat HEINTZ das Verdienst den Schmelzpunct, die Zusammensetzung und viele andere Eigenschaften der fetten Säuren mit Genauigkeit festgestellt zu haben, so wie er auch für Gemenge fetter Säuren von bekannter Zusammensetzung die unten folgenden Tabellen entwarf. Aus diesen und den inzwischen bekannt gewordenen Untersuchungen anderer Chemiker ergiebt sich über die Natur der als Margarinsäure beschriebenen Producte das Folgende mit Wahrscheinlichkeit:

a. *Margarinsäure von* CHEVREUL. Sie ist nach HEINTZ als ein Gemenge von etwa 90 Proc. Palmitinsäure und 10 Proc. Stearinsäure zu betrachten, wofür insbesondere der Umstand spricht, dass sie beim Erstarren in Nadeln anschiesst. Aehnliche Gemenge sind ohne Zweifel die Margarinsäure von VARRENTRAPP (*Ann. Pharm.* 35, 84) aus Menschenfett, die von GOTTLIEB (*Ann. Pharm.* 57, 36) aus Gänseschmalz, von THOMSON u. WOOD (*J. pr. Chem.* 47, 237) aus Sheabutter dargestellte und viele Andere.

b. *Margarinsäure von* BROMEIS. Die aus Stearinsäure durch Oxydation erhaltene ist unzersetzte Stearinsäure, die ihren niedrigeren Schmelzpunct der Beimengung flüchtiger Säuren verdankt. Vergl. bei Stearinsäure, Zers. durch Salpetersäure. — Ueber die Margarinsäure, welche BROMEIS (*Ann. Pharm.* 35, 93) aus unreiner Oelsäure durch Salpetersäure erhielt, vergl. bei Oelsäure.

c. *Margarinsäure von* REDTENBACHER und VARRENTRAPP. Die von REDTENBACHER (*Ann. Pharm.* 35, 46) ist durch trockne Destillation von Stearinsäure erhalten, wobei nach HEINTZ die meiste Stearinsäure unverändert übergeht. — Die von VARRENTRAPP (*Ann. Pharm.* 35, 65) durch trockne Destillation von Rindstalg, Schweineschmalz, Olivenöl oder roher Oelsäure erhaltene besitzt ohne Zweifel wechselnde, von der Natur des angewandten Fettes abhängige Zusammensetzung, doch kann in den Fällen, wo bei raschem Destilliren von Olivenöl oder rober Oelsäure 35 Proc. Margarinsäure erhalten wurden (*Ann. Pharm.* 45, 127) wohl nur an eine Zersetzung der Oelsäure unter Auftreten von Palmitinsäure gedacht werden. KR.

d. ANDERSON'S *Margarinsäure* (*Ann. Pharm.* 63, 376) wird durch trockne Destillation von Mandelöl mit Schwefel neben Hydrothion, Odmyl (V, 250) und anderen Producten erhalten. Sie hält im Mittel 75,34 Proc. C, 12,58 H, im Silbersalz 28,62 Proc. Ag, im Vinester 76,83 Proc. C, 12,70 H und 10,97 O. Sie scheint durch Zerfallen der Oelsäure gebildete Palmitinsäure zu sein. KR.

e. *Margarinsäure von* POLECK, LEWY u. A. Aus Wachs durch trockne Destillation oder durch Verseifen erhalten, ist sie ohne Zweifel mehr oder weniger reine Palmitinsäure. Vergl. bei Cerotinsäure, $C^{54}H^{54}O^4$, und Myricin, C^{90}.

Untersuchungen, die mit CHEVREUL'S und VARRENTRAPP'S Margarinsäure angestellt wurden, sind hier bei der Palmitinsäure und ihren Verbindungen angeführt. Ueber HEINTZ' aus Cyancetylafer dargestellte Margarinsäure s. die Verb. mit 34 At. C.

Vorkommen. In den Fetten des Pflanzen- und Thierreichs allgemein verbreitet. a. An Glycerin gebunden besonders reichlich im Palmöl, FREMY, im chinesischen Talg von *Stillingia sebifera*, MASKELYNE, im japanischen Wachs, STHAMER, im Wachs von *Myrica cerifera*, MOORE. — b. An Aethal gebunden im Wallrath, L. SMITH.

— c. Im Melissin des Bienenwachses an Melissylalkohol gebunden als Palmitinmelissinester, $C^{60}H^{61}O,C^{32}H^{31}O^{3}$. BRODIE (*Ann. Pharm.* 71, 144). — In veränderten Fetten theilweis im freien Zustande, so besonders im Palmöl.

Das Getreidefuselöl (d. h. dasjenige schmierige Oel, welches bei der Branntweingewinnung auf dem wollenen Tuche zurückbleibt, durch welches man den aus dem Kühlrohre ablaufenden Branntwein filtriren lässt), besteht zum grössten Theil aus Margarinsäure (Schmelzpunct 60°; Säure: 74,8 C, 12,5 H; Bleisalz: 54,2 C 8,8 H, 30,1 PbO). KOLBE (*Ann. Pharm.* 41, 53). Im Fuselöl aus Gerstenbranntwein findet sich eine der Palmitinsäure ähnliche Säure, von demselben Schmelzpunct wie diese, 74,96 Proc. C, 12,47 H haltend; auch wie es scheint der Vinester dieser Säure. GLASSFORD (*Ann. Pharm.* 54, 108). In beiden Fällen lag ohne Zweifel Palmitinsäure vor, die MULDER (*Lieb. Kopp* 1858, 302) auch später im Rumfuselöl fand.

CHEVREUL's *Margarinsäure* bildet sich in grösserer Menge bei der Verseifung von Wallrathfett, von Menschen-, Jaguar- und Gänsefett, von Delphinöl und Fischthran; in kleinerer, neben viel Stearinsäure, bei der Verseifung der Butter, des Schweineschmalzes, Rinds- und Hammeltalges.

Bildung. 1. Beim Zerlegen von Palmitin, Wallrath oder Melissin. — 2. Beim Erhitzen von Aethal mit Kalkkalihydrat. DUMAS u. STASS. Vergl. VII, 1263. — 3. Beim Schmelzen von Oelsäure mit überschüssigem Kalihydrat werden Palmitinsäure und Essigsäure erzeugt. VARRENTRAPP. $C^{36}H^{34}O^{4} + 2KO,HO = C^{32}H^{31}KO^{4} + C^{4}H^{3}KO^{4} + 2H$. Ebenso verhält sich Elaïdinsäure. H. MEYER.

Eine ähnliche Bildung von Palmitinsäure aus Oelsäure könnte in folgenden Fällen vorliegen.

a. Bei langem Liegen von Fett oder fetthaltigen Substanzen in feuchter Erde, überhaupt bei langem Aufbewahren von Fett an feuchten Orten und bei Luftabschluss wird dasselbe härter, dem Stearin in Aussehen und Zusammensetzung ähnlich, wie es entweder beim Verschwinden des Oleins, oder bei einer Umwandlung des Oleins in Palmitin, Stearin oder die entsprechenden Säuren der Fall sein würde. Vergl. beim Leichenfett (unten); auch folgende Beobachtungen scheinen hierher zu gehören. Frischer Hammeltalg ist weicher und sondert leichter Oelfett aus, als alter. Geschmolzener Talg, in einer Seifenfabrik 10 Jahre bei unvollkommenem Luftzutritt aufbewahrt, war hart, sehr spröde, zerreiblich geworden. Mit Talg getränkte Lappen, zur Vereinigung von Brunnenröhren angewandt, sind nach längerer Zeit hart geworden, ihr Talg schmilzt erst bei 50°. Ein Stück Talg, aus einer Grubenlampe herrührend und nach langen Jahren im Bergwerk gefunden, war weiss, locker, spröde, leicht zerreiblich und zeigte 0,724 spec. Gew. Er schmolz bei 59°, hielt im Mittel 76,02 Proc. C, 12,57 H und 11,41 O, nahezu dem Stearin (oder Palmitin, KR.) entsprechend, mit dem er auch in den anderen Eigenschaften übereinkam. Er lieferte beim Verseifen und Zerlegen der Seife eine Säure von 60° Schmelzpunct. — Ein zweites Stück Talg, ähnlicher Herkunft, aber vielleicht noch älter, hielt 18 Proc. stearinartiges Fett, 82 Proc. Kalkseife, deren Säure bei 58° schmolz. BRETT (*Pogg.* 59, 111; *Ann. Pharm.* 47, 225; *Phil. Mag. J.* 23, 505; *Mem. chem. Soc. Lond.* 1, 233).

b. Bei der Destillation von Ricinusöl mit überschüssigem Alkali bleibt im Rückstand neben Sebacylsäure eine ölige Säure, aus der sich beim Stehen eine feste Fettsäure in reichlicher Menge scheidet. Diese schmilzt nach dem Reinigen bei 62°, hält 75,05 Proc. C, 12,65 H, im bei 29°5 erstarrenden Vinester 75,91 Proc. C, 12,70 H. BOUIS (*N. Ann. Chim. Phys.* 44, 110). Sie ist nach BOUIS als Palmitinsäure zu betrachten, deren Vinester aber bereits bei 24°2 schmilzt.

Darstellung. A. *Aus Palmöl.* Man verseift Palmöl mit Kalihydrat, zerlegt die Seife und reinigt die abgeschiedene fette Säure durch Umkrystallisiren aus Weingeist. FREMY. STENHOUSE löst die 6 bis 8 Mal umkrystallisirte Säure nochmals in Kalilauge und fällt sie mit Säure. SCHWARZ verseift Palmöl mit Kalilauge, löst die Seife in heissem Weingeist, lässt erkalten und reinigt die anschiessenden Krystallwarzen durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist mit Hülfe von Thierkohle. Sie liefern mit Salzsäure zerlegt Palmitinsäure, die noch aus Weingeist umzukrystallisiren ist.

B. *Aus japanischem Wachs.* Man verseift das Wachs durch Zusammenschmelzen mit seinem halben Gewicht Kalihydrat, löst die Seife in Wasser, salzt aus, löst auch die Natronseife in warmem Wasser, lässt erkalten, presst, löst wieder in Wasser, erhitzt zum Kochen und zersetzt mit salzsaurem Kalk. Man wäscht und trocknet die Kalkseife, entzieht ihr durch Aether unverseiftes Wachs, zerlegt sie durch Salzsäure und krystallisirt die ausgeschiedene Fettsäure aus Weingeist, dann aus Aetherweingeist um. Endlich wird sie mit kaltem Weingeist gewaschen. STHAMER.

C. *Aus chinesischem Talg.* Man verseift den Talg mit weingeistigem Kali; destillirt nach Zusatz von Wasser den Weingeist ab, zerlegt die Seife mit Schwefelsäure und presst die abgeschiedenen Fettsäuren stark, was man nach dem Anfeuchten des Presskuchens mit Weingeist einige Male wiederholt. Die rückbleibende Masse wird durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist auf den Schmelzpunct der Palmitinsäure gebracht. MASKELYNE.

Aus *Kaffeebohnen* schied ROCHLEDER (*Ann. Pharm.* 50, 228) Palmitinsäure in folgender Weise:

Man zieht gepulverte Kaffeebohnen mit wasserhaltigem Aether aus, verdunstet den Aether, befreit das rückbleibende gelbe, bittere Fett durch wiederholtes Schütteln mit $^1/_5$ Maass Wasser und Abziehen der wässrigen Schicht von verschiedenen Säuren des Kaffee's und vom Coffeïn und verseift es mit Kalilauge. Die Seife wird ausgesalzen, in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, worauf man das ausgeschiedene Gemenge von Oelsäure und Palmitinsäure durch Kochen mit kohlensaurem Natron, Auflösen der Natronseife in Weingeist, Verdunsten des Weingeists und Fällen mit Bleizucker in Bleisalz verwandelt. Man kocht das Bleisalz mit Weingeist, der alles löst, aber beim Erkalten und theilweisem Verdunsten das palmitinsaure Bleioxyd als weisses Pulver absetzt, während das ölsaure Salz gelöst bleibt. Ersteres wird gesammelt, mit wasserhaltigem Weingeist gewaschen und unter Aetherweingeist mit Hydrothion zerlegt. Die beim Verdunsten des Filtrats bleibende Palmitinsäure wird durch 5-maliges Umkrystallisiren von 58°5 Schmelzpunct erhalten. ROCHLEDER.

D. *Aus Oelsäure.* Man verseift Oelsäure mit etwas überschüssigem Kalihydrat unter Zusatz von wenig Wasser, fügt das doppelte Gewicht der Oelsäure an Kalihydrat hinzu und erhitzt unter Umrühren langsam bis zum Schmelzen des Kali's, wobei man, um zu starkes Erhitzen zu vermeiden, ab und an einige Tropfen Wasser zusetzt, so dass die Masse sich nicht schwärzt, sondern nur braungelb färbt. Wenn das Kali geschmolzen ist und sich Wasserstoff entwickelt, entfernt man das Feuer und wirft die Masse in nicht zu viel Wasser, wo sich die gebildete Seife auf der Oberfläche abscheidet. Diese

wird abgenommen, mehrmals in Wasser gelöst, ausgesalzen und mit verdünnter Salzsäure zerlegt, wo sich Palmitinsäure abscheidet, durch Umkrystallisiren aus Weingeist zu reinigen. VARRENTRAPP.

E. *Aus Aethal.* Man erhitzt 1 Th. Aethal mit 5 bis 6 Th. Kalkkalihydrat gemengt im Metallbade 5 bis 6 Stunden oder so lange auf 210 bis 220° (263 bis 275°, HEINTZ), wie sich noch Wasserstoff entwickelt, vertheilt den Rückstand in Wasser, fügt überschüssige Salzsäure hinzu, welche die Palmitinsäure in weissen Flocken ausscheidet, lässt das saure Gemenge kochen und wäscht die Säure. Man kocht die Säure ½ Stunde mit überschüssigem Barythydrat, verdampft zur Trockne, zieht durch kochenden Weingeist das etwa unzersetzt gebliebene Aethal aus, zerlegt den Rückstand durch heisse Salzsäure, wäscht die abgeschiedene Säure und löst sie in Aether, um Spuren unzersetztes Barytsalz zu beseitigen. DUMAS u. STASS. Die so erhaltene Säure ist noch von gleichzeitig entstandener Stearinsäure, Myristinsäure und Laurinsäure zu befreien. HEINTZ. Vergl. VII, 1263 und unten.

Die beim Verseifen von Fetten oder beim Erhitzen von Aethal mit Kalkkalihydrat auftretenden, aus den Seifen wiederum geschiedenen (und von der Oelsäure nach VII, 515 befreiten) Fettsäuren lassen sich durch Auflösen in heissem Weingeist und Erkälten in 2 verschiedene Antheile zerlegen, indem ein Gemenge der schwerschmelzbaren Säuren von höherem Kohlegehalt, insbesondere von Palmitin-, Stearin- und, wenn diese vorhanden, auch von Arachinsäure beim Erkalten krystallisirt und durch Auspressen, Befeuchten mit Weingeist und wiederholtes Auspressen für sich erhalten werden kann, während ein kleinerer Theil dieser Säuren neben der leichter schmelzbaren Myristin- und Laurinsäure gelöst bleibt. Die in Lösung gebliebenen Säuren scheidet man nach VII, 514 und 1139.

Hält das Fett keine Säuren von grösserem Kohlegehalt als Palmitinsäure, also insbesondere keine oder nur sehr wenig Stearinsäure und Arachinsäure, so können die Krystalle durch Umkrystallisiren aus Weingeist auf den Schmelzpunct von 62° gebracht werden und sind dann nach VII, 1139 (unten) auf ihre Reinheit zu prüfen. Im entgegengesetzten Falle löst man alle Säure in so viel Weingeist, dass beim Erkalten nichts krystallisirt, fällt die Lösung 2 oder 3 Mal durch eine nur etwa $1/_{40}$ der fetten Säure betragende Menge essigsaurer Magnesia und trennt die nach einander erzeugten Niederschläge durch Filtriren und Auspressen. Sie enthalten sämmtliche Stearinsäure, falls das Fett nicht zu viel davon enthielt, mit verhältnissmässig wenig Palmitinsäure. Die Mutterlaugen, mit viel heissem Wasser verdünnt, scheiden beim Erkalten die gelöstgebliebene Palmitinsäure ab, die man sammelt, auf ihre Reinheit prüft und entweder durch Umkrystallisiren aus Weingeist oder durch nochmaliges Ausfällen mit kleinen Mengen essigsaurer Magnesia reinigt. Vergl. VII, 1140. HEINTZ. Später fällt HEINTZ nicht die weingeistige Säure, sondern das Natronsalz in der angegebenen Weise mit essigsaurer Magnesia.

Aeltere Darstellungsweisen. 1. *Von* Chevreul's *Margarinsäure.* Man stellt möglichst trockne Kaliseife von Menschenfett mit ihrem doppelten Gewicht Weingeist von 0,821 spec. Gew. 24 Stunden zusammen, wäscht das Ungelöste mit kaltem Weingeist aus, löst es in 2 Th. heissem Weingeist, erkältet, befreit die angeschossene Masse von der Mutterlauge und wiederholt das Auflösen in heissem Weingeist, Erkälten und Entfernen der Mutterlauge so lange, bis sich aus dem Salze eine erst bei 60° schmelzende Säure scheiden lässt. Von dieser liefert die Mutterlauge noch mehr. Chevreul

2. Chevreul's *Darstellungsweise der Stearin-, Margarin- und Oelsäure.* Zur Darstellung von Stearinsäure wendet Chevreul vorzugsweise Hammeltalg, zur Darstellung von Margarinsäure Menschenfett an. — Man erhitzt 4 Th. Fett mit 1 Th. Kalihydrat und 4 Th. Wasser unter Ersatz des Wassers auf 100°, bis die Masse gleichförmig und durchscheinend geworden ist und mit Wasser eine klare Auflösung bildet. Man verdünnt mit soviel Wasser, dass die Lösung bei 50° nicht mehr fadenziehend ist, zersetzt sie durch die genau entsprechende Menge Phosphorsäure oder Weinsteinsäure, lässt das aufschwimmende Gemisch von Stearin-, Margarin- und Oelsäure durch Erkalten fest werden, giesst die wässrige Flüssigkeit ab, wäscht die Säuren wiederholt mit Wasser, erhitzt sie mit der 6-fachen Wassermenge und fügt so lange Kalilauge hinzu, bis eine vollständige Auflösung entstanden ist. Man schüttet diese Lösung in Wasser, welches 45 Mal so viel beträgt, als das Gemisch von fetten Säuren, und überlässt es bei 12° so lange sich selbst, als noch ein Niederschlag von 2-fach-stearinsaurem Kali (dem etwas 2-fach-margarinsaures und ölsaures Salz beigemengt ist) entsteht. Man decanthirt, sammelt den Niederschlag auf dem Filter, wäscht aus, vermischt das abgedampfte Waschwasser mit der decanthirten Flüssigkeit, dampft ab, neutralisirt das meiste überschüssig gewordene Kali mit Weinsteinsäure, verdünnt das Ganze wieder mit Wasser und stellt es in die Kälte, wo wieder ein Niederschlag von 2-fach-saurem Salz entsteht, und wiederholt dieses, bis man eine Flüssigkeit erhält, die keinen Niederschlag mehr liefert. Sie enthält jetzt noch Oelsäure, zu deren Gewinnung man sie einengt und mit überschüssiger Weinsteinsäure zerlegt.

Die gesammelten Niederschläge kocht man nach dem Trocknen 3 Mal, jedesmal mit der 8-fachen Menge Weingeist von 0,82 spec. Gew., filtrirt kochend und erkältet, wo das erste Filtrat völlig gesteht, das letzte nichts absetzt. Man sammelt die Absätze, wäscht sie mit starkem Weingeist, presst und krystallisirt sie wiederholt aus Weingeist um, bis die daraus abscheidbare Säure den Schmelzpunct der Stearinsäure zeigt. Aus dem reinen 2-fach-sauren Salz wird durch Erhitzen mit wässriger Salzsäure die Stearinsäure (bei Anwendung von Menschenfett die Margarinsäure) gewonnen. Chevreul.

Hat man ein Fett verseift, das Stearinsäure und Margarinsäure zugleich liefert, z. B. Schweineschmalz, Rindstalg, Hammeltalg, so wird nach diesem Verfahren ein Gemisch von 2-fach-margarinsaurem und 2-fach-stearinsaurem Kali gewonnen, aus dem beim Umkrystallisiren aus Weingeist das stearinsaure Salz zuerst anschiesst. Chevreul. — Die Abscheidung der 2-fach-sauren Salze erfolgt leichter, wenn man die verdünnte Flüssigkeit gefrieren und bei 15° wieder aufthauen lässt. Auch kann man dem Wasser 1/30 vom Gewicht der fetten Säuren an Salzsäure zusetzen, besonders wenn in der Seife das Kali vorwaltet. Gusserow.

3. *Darstellung von Margarin- und Stearinsäure.* Man stellt die durch Zerlegung der Seife erhaltenen fetten Säuren mit 6 Maass Weingeist von 0,835 spec. Gew. bei 15° zusammen, filtrirt nach 2 bis 3 Tagen und übergiesst das Ungelöste nochmals mit 4 Maass Weingeist. Der ungelöst gebliebene Antheil in 10 bis 12 Maass kochendem Weingeist gelöst und auf — 10 bis 12½° erkältet, scheidet als erste Krystallisation Stearinsäure, als 2. und 3. Gemenge verschiedener Säuren, als 4. Margarinsäure aus. Gusserow (*Br. Arch.* 27, 154). Vergl. das ähnliche Verfahren von Joss (*Schw.* 69, 329).

Eigenschaften. Kleine, weisse Schuppen, die bei 62° schmelzen und schuppig-krystallisch, auf der Oberfläche meist etwas blumig, auf dem Bruch blättrig-krystallisch erstarren. HEINTZ. Palmitinsäure schmilzt bei 63°5, MASKELYNE, 62° VARRENTRAPP, BRODIE, 60 bis 61° STHAMER, 61 bis 62° v. BORCK, bei 61° und erstarrt bei 59°, DUFFY, bei 60° und erstarrt bei 58°, SCHWARZ, diesen Schmelzpunct zeigt auch CHEVREUL's Margarinsäure; bei 58°5 ROCHLEDER, 54°5 bis 55° SMITH, sie erstarrt bei 55°. DUMAS u. STASS. Die Säure von DUMAS u. STASS bildet feine glänzende Blätter und erstarrt zu feinen, strahlig-vereinigten Nadeln, die von SMITH bildet strahlig-gruppirte Nadeln und erstarrt zum Wachs, so erstarrt auch STHAMER's Säure; die von SCHWARZ bildet breite atlasglänzende Blätter und erstarrt sehr krystallisch. CHEVREUL's Margarinsäure schiesst beim Erstarren in durcheinandergewachsenen Nadeln an.

Geruchlos, geschmacklos, sehr zerreiblich. Leichter als Wasser. Röthet Lackmus. — Kocht beim Erhitzen in einer Schale und verdampft ohne Rückstand. DUMAS u. STASS. Geht beim Destilliren fast ganz unverändert über, nur etwas Oel wird dabei erhalten. FREMY. Es bleibt zuletzt ein etwas gefärbter Rest von 72° Schmelzpunct, vielleicht Palmiton, MASKELYNE; der Erstarrungspunct des Destillats zeigt sich von 58 auf 57° erniedrigt, der Kohlegehalt etwas erhöht, SCHWARZ, aber nach dem Umkrystallisiren unverändert. FREMY. Die Säure krystallisirt nach dem Erhitzen auf 300° nach FREMY aus Weingeist in Warzen, nach v. BORCK und MASKELYNE wird sie dadurch durchaus nicht verändert. Vergl. auch Palmitonsäure (VII, 1282).

			CHEVREUL.	DUMAS u. STASS.	FREMY.	VARRENTRAPP. a.	VARRENTRAPP. b.	STENHOUSE.
32 C	192	75,00	75,2	74,02	74,27	74,37	74,45	74,63
32 H	32	12,50	12,0	12,55	12,55	12,23	12,28	12,48
4 O	32	12,50	12,8	13,43	13,18	13,40	13,27	12,89
$C^{32}H^{32}O^4$	256	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	SMITH.	STHAMER.	ROCHLEDER.	SCHWARZ.	BRODIE.	HEINTZ.		MASKELYNE.
C	74,53	74,24	74,77	74,90	74,98	74,69	bis 75,00	74,88
H	12,51	12,46	12,30	12,49	12,48	12,48	„ 12,71	12,44
O	12,96	13,30	12,93	12,61	12,54	12,83	„ 12,29	12,68
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Analysen in Mittelzahlen. — FREMY hielt Palmitinsäure für 2-basisch; VARRENTRAPP's Formel hält 1 At. Wasserstoff weniger. — CHEVREUL gab der Margarinsäure die Formel $C^{35}H^{33}O^4$, der Stearinsäure die $C^{36}H^{35}O^{3½}$; BERZELIUS hielt die Formeln RO^3 für Margarinsäure, R^2O^5 für Stearinsäure (in denen R = $C^{35}H^{33½}$) für wahrscheinlicher. Aus VARRENTRAPP's und REDTENBACHER's Untersuchungen schien hervorzugehen, dass die Stearinsäure zweibasisch und = $C^{68}H^{66}O^7$, die Margarinsäure = $C^{34}H^{34}O^4$ sei. Diese Ansicht wurde nur von LAURENT u. GERHARDT (*Compt. rend.* 28,400), welche beide Säuren für isomer und $C^{34}H^{34}O^4$ hielten, bezweifelt, übrigens allgemein angenommen, bis HEINTZ die Margarinsäure als ein Gemenge erkannte. — POHL's Ansichten über die Formeln der fetten Säuren vergl. *Wien. Acad. Ber.* 10, 485.

Zersetzungen. 1. Beim *Erhitzen* vergl. oben, auch SCHWARZ' Angaben bei Palmitonsäure. — 2. Palmitinsäure ist *verbrennlich.* — 2a. Sie verschluckt auch bei Gegenwart von überschüssigem Alkali nur langsam *Ozon*, so dass auch nach Wochen viel unverändert bleibt. Dabei wird Kohlensäure, keine andere Säure gebildet. GORUP-

BESANEZ (*Ann. Pharm.* 125, 215.) — 3. Wird durch heisse *Salpetersäure* sehr langsam angegriffen. MASKELYNE. Margarinsäure liefert, wenn sie rein ist, mit Salpetersäure nur Bernsteinsäure, weder Korksäure noch Pimelinsäure. SACC (*Ann. Pharm.* 53, 229). Sie wird durch *salpetrige Säure* nicht verändert. H. MEYER (*Ann. Pharm.* 35, 187).

4. Erhitzt man Margarinsäure mit *Bleisuperoxyd* auf 120°, so entfärbt sich die anfangs braune Masse unter reichlicher Entwicklung von Wasserdampf (dem sich nur bei zu starkem Erhitzen etwas Kohlensäure, keine andere flüchtige Säure beimengt) wird dick und zähe. Sie hält noch unzersetzte Margarinsäure, daher man nach dem Erkalten pulvert, mit Weingeist auskocht, das ungelöst gebliebene Bleisalz mit Salzsäure zerlegt und die abgeschiedene Säure aufs Neue mit Bleisuperoxyd erhitzt. Das neugebildete Bleisalz, wiederum mit Salzsäure zerlegt, durch Auflösen in Weingeist und Entfernen des zuerst Anschiessenden von Margarinsäure möglichst befreit, liefert eine Säure von 43° Schmelzpunct, 72,05 Proc. C, 12,44 H, im Bleisalz 53,6 Proc. C, 8,7 H, 28,7 PbO, im Silbersalz 29,02 Proc. Silberoxyd haltend, also vielleicht $C^{34}H^{34}O^5$. BROMEIS. (*Ann. Pharm.* 42, 70).

5. Wird Margarinsäure mit 2 bis 3 Th. wasserfreier *Phosphorsäure* im Wasserbade zusammengeschmolzen, so erhitzt sich die Masse stark; nach erfolgter Einwirkung scheidet kochendes Wasser braune gallertartige Klumpen ab, die auf dem Wasser schwimmen ohne zu schmelzen, aber durch Auswaschen und Trocknen zur bröcklichen, unter 100° schmelzbaren Masse werden. Sie halten noch Margarinsäure, die man durch kochenden Weingeist oder Kalilauge auszieht, wobei sich der ungelöste Theil als Oel am Boden ablagert, beim Erkalten aber als spröde, braune, kaum krystallische Masse aufschwimmt. Diese Masse schmilzt bei 60 bis 65°, sie löst sich leicht in Aether und hält im Mittel 80,31 Proc. C, 12,70 H und 6,98 O. ($C^{32}H^{30}O^2$ = 80,67 C, 12,60 H. KR.) Beim Erhitzen mit Salpetersäure wird sie angegriffen und liefert, wenn die Salpetersäure höchst concentrirt war ein weiches, wachsartiges, wenn sie mässig verdünnt war ein sprödes Product, letzteres im Mittel 77,25 Proc. C, 12,22 H und 10,53 O haltend. ERDMANN (*J. pr. Chem.* 25, 500).

6. Palmitinsäure wird durch kaltes *Chlorgas* nicht merklich verändert, aber entwickelt bei 100° Salzsäure und erstarrt nach dem Erkalten nicht mehr. Es werden Producte gebildet, die $^1/_2$, 1 und $1^1/_2$ At. Chlor enthalten, endlich wenn 4 At. Chlor eingetreten sind, wird die Einwirkung langsamer oder hört auf, kann aber unter Mitwirkung von Wärme und Sonnenlicht weiter gehen, wo alsdann feste harzartige Säuren gebildet werden. FREMY. Eine solche Säure nach 14 Tagen erhalten hielt 60 Proc. Chlor, eine andere bei Ausschluss von Sonnenlicht dargestellt hielt 49,4 Proc. C, 7,2 H und 34,2 Cl, letztere ist klebrig, bildet unkrystallisirbare Salze und wird auch beim Einleiten von Chlor zu unter Wasser geschmolzener Palmitinsäure erhalten. FREMY ($C^{32}H^{28}Cl^4O^4$ = 48,72 Proc. C, 7,11 H, 36,0 Cl).

7. Beim Destilliren von Palmitinsäure mit *Kalk* oder Kalkhydrat werden Palmiton und kohlensaurer Kalk erhalten. PIRIA. MASKELYNE. $2\,C^{32}H^{32}O^4 = C^{62}H^{62}O^2 + 2CO^2 + 2\,HO$. Margarinsäure, die man mit $^1/_4$ ihres Gewichts von Aetzkalk destillirt, lässt anfangs etwas Wasser, dann eine weiche Masse, Margaron haltend, übergehen, endlich gegen Ende der Destillation gefärbtes brenzliches Product; es bleibt kohlensaurer Kalk und Kohle. BUSSY. Wendet man viel mehr Kalk an, so erhält man ein flüssiges Product, aus dem kein Margaron geschieden werden kann, wohl einen Kohlenwasserstoff. VARRENTRAPP. — Palmitinsäure bleibt beim Erhitzen mit *Kalk-Kali*-

hydrat auf 275° bei Luftabschluss unverändert und erzeugt bei Luftzutritt unter Ausscheidung von Kohle kleine Mengen Buttersäure, aber keine nicht flüchtigen Fettsäuren; aus dem Rückstand wird die meiste Palmitinsäure unverändert wieder erhalten. HEINTZ. Erhizt man mit überschüssigem Kalk-Kalihydrat zum schwachen Rothglühen, so werden gasförmige und flüssige Kohlenwasserstoffe gebildet, die gleiche Atome Kohle und Wasserstoff halten. CAHOURS (*Compt. rend.* 31, 142). Durch Destillation von Margarinsäure mit überschüssigem Kali wird ausser Gasen eine leichte Flüssigkeit von variirendem Siedpunct (MITSCHERLICH's *Saponin*) erhalten. MITSCHERLICH (*Pogg.* 31, 634). Ein Gemenge von palmitinsaurem mit ameisensaurem Kalk liefert beim Destilliren ähnliche Producte wie ein Gemenge von myristinsaurem mit ameisensaurem Kalk. (VII, 1141). LIMPRICHT.

8. Palmitinsäure bildet mit *Holzgeist*, *Weingeist*, *Mylalkohol* und *Mannit* unter Austritt von Wasser die entsprechenden Ester.

Aus Palmitinsäure und *Glycerin* werden unter Austritt von Wasser neutrale Verbindungen erhalten, der Klasse der *Glyceride* angehörend und in ihren Bildungs- und Zersetzungsweisen den Verhältnissen entsprechend, welche für die Verbindungen des Glycerins mit den einbasischen Säuren überhaupt gelten.

Die *Bildung* der Glyceride erfolgt bei directer Berührung der Componenten, langsam bei gewöhnlicher, rascher im zugeschmolzenen Rohr bei erhöhter Temperatur; im ersteren Falle werden überhaupt nur kleine Mengen gebildet, aber auch im letzteren Falle ist die Vereinigung niemals vollständig, indem stets ein Theil der fetten Säure und, wo dieses unverbunden in Anwendung kommt, auch ein Theil des Glycerins unverbunden bleibt. — Ein Theil der Glyceride kann auch durch Einwirkung von Glycerin auf die Vinester der Säuren erhalten werden. — Erhitzt man Gemenge von Glycerin mit fetten Säuren nach Zusatz von Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salzsäure oder Tartersäure, so werden ebenfalls Glyceride der fetten Säuren erhalten, doch ausserdem auch solche, in welche 2 Säuren zugleich eingetreten sind. So entsteht beim Erhitzen von Stearinsäure, Glycerin und Salzsäure aus je 1 At. der Componenten unter Austritt von 4 At. Wasser das Stearochlorhydrin. $C^{36}H^{36}O^4 + C^6H^8O^6 + HCl = C^{42}H^{41}ClO^6 + 4\ HO$. — Wird Benzochlorhydrin, $C^{20}ClH^{11}O^6$, die unter Austritt von 4 At. Wasser beim Erhitzen von je 1 At. Glycerin, Salzsäure und Benzoesäure entstehende Verbindung, 4 Stunden mit Margarinsäure auf 240° erhitzt, so scheint ein *Benzomargarochlorhydrin* (etwa $C^6H^8O^6 + C^{14}H^6O^4 + HCl + C^{34}H^{34}O^4 - 6\ HO$) gebildet zu werden. BERTHELOT (*Chim. organ.* 2, 146).

a. ***Monopalmitin.*** Aus 1 At. Palmitinsäure und 1 At. Glycerin unter Austritt von 2 At. Wasser. $C^{32}H^{32}O^4 + C^6H^8O^6 = C^{38}H^{38}O^8$, $C^6H^7O^5 + 2\ HO$. — Es entsteht in kleiner Menge in einem Gemisch von Palmitinsäure und Glycerin, wenn dieses bei gewöhnlicher Temperatur lange aufbewahrt wird; in grösserer Menge, wenn man Palmitinsäure mit überschüssigem Glycerin 24 Stunden auf 200° erhitzt.

b. ***Dipalmitin.*** Aus 2 At. Palmitinsäure und 1 At. Glycerin unter Austritt von 2 At. Wasser. $2\ C^{32}H^{32}O^4 + C^6H^8O^6 = 2\ C^{32}H^{31}O^3, C^6H^8O^6 + 2\ HO$. Bei Bildung anderer Diglyceride treten 4 At. Wasser aus. — Es ist durch 114-stündiges Erhitzen von Glycerin mit überschüssiger Palmitinsäure auf 100° erhalten. Dem Dipalmitin entsprechende Verbindungen (der Stearinsäure, Arachinsäure, Oelsäure) entstehen auch durch 3stündiges Erhitzen von Monostearin mit überschüssiger Stearinsäure auf 260° oder durch 22stündiges Erhitzen von Tristearin mit überschüssigem Glycerin auf 200°.

c. ***Tripalmitin.*** Aus 3 At. Palmitinsäure und 1 At. Glycerin unter Austritt von 6 At. Wasser. $3\ C^{32}H^{32}O^4 + C^6H^8O^6 = 3\ C^{32}H^{31}O^3, C^6H^5O^3 + 6\ HO$. — Es wird durch 8stündiges Erhitzen von Monopalmitin mit sehr viel überschüssiger

Stearinsäure auf 250° erhalten. Besser dienen (bei Darstellung anderer Triglyceride) die dem Dipalmitin entsprechenden Verbindungen.

Die Glyceride gleichen den Fetten, die Triglyceride sind mit den natürlich vorkommenden Fetten einerlei, so ist das Tripalmitin in den Fetten enthalten, aus welchen beim Verseifen Glycerin und Palmitinsäure hervorgehen. Hiernach sind die früheren Angaben (IV, 200) zu berichtigen.

Zur *Abscheidung der Glyceride* aus dem beim Erhitzen der fetten Säure mit Glycerin erhaltenen Gemenge bedient sich Berthelot des folgenden Verfahrens:

Man erkältet und öffnet das Rohr, wo auf dem überschüssigen Glycerin eine feste Schicht schwimmt, welche das Glycerid und die unverbundene fette Säure hält. Man schmelzt diese Schicht, mischt sie mit etwas Aether, dann mit Kalkhydrat, erhitzt das Gemenge 1/4 Stunde auf 100°, wodurch die fette Säure an Kalk gebunden wird, und erschöpft mit Aether, welcher das Glycerid aufnimmt und beim Verdunsten zurücklässt.

Die *Zersetzungen der Glyceride* kommen mit den IV,196 und 204 angeführten der natürlichen Fette überein. Als Nachtrag sind noch folgende Zersetzungsweisen sowohl der in der Natur vorkommenden, wie der künstlich dargestellten anzuführen:

a. Rauchende Salzsäure zerlegt sie bei 100° in Glycerin und die Säure. In einigen Fällen bewirkt Essigsäure dieselbe Zersetzung.

b. Wasser zerlegt einige Glyceride bei 100°, die meisten, insbesondere diejenigen mit fetten Säuren bei 220° im zugeschmolzenen Rohr in derselben Weise.

c. Weingeistige Salzsäure zerlegt sie bei 100°, einerseits einen Vinester, andererseits Glycerin erzeugend. — Weingeistige Essigsäure vermag bei 100° die Glyceride der Palmitinsäure theilweis zu zerlegen, nicht diejenigen der Stearin- und Oelsäure.

d. Ammoniak scheidet das Glycerin aus, indem es sich mit der Säure zum Amid vereinigt.

e. Der Saft der Pankreasdrüse bewirkt die Zerlegung in fette Säure und Glycerin schon bei gewöhnlicher Temperatur. Bernard. (*Compt. rend.* 28, 249 und 283). Vergl. VIII, 83.

So nach M. Berthelot (*N. Ann. Chim. Phys.* 41, 216).

Verbindungen. Palmitinsäure löst sich nicht in *Wasser.* — Sie löst sich in *Vitriolöl,* durch Wasser unverändert fällbar. Maskelyne. Das Verhalten der Margarinsäure vergl. bei Olivenöl.

Palmitinsaure Salze. Die Palmitinsäure bildet mit den Basen Salze, von denen die der Alkalien in Wasser und Weingeist löslich sind. Sie werden sämmtlich wie die myristinsauren Salze (VII, 1141) erhalten. — Die margarinsauren (und palmitinsauren) Alkalien werden durch viel Wasser in niederfallendes 2-fach-saures Salz und in eine Lösung zerlegt, in der neben der Hälfte des Alkalis wenig Säure bleibt. — Die Margarinsäure treibt in der Hitze die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien. Chevreul. Sie bildet beim Erwärmen mit wässrigem halb-phosphorsauren Natron eine Emulsion, in der beim Kochen die Fettkugeln verschwinden; die bei Siedhitze bereitete Lösung hält margarinsaures Natron, die bei 30 bis 40° bereitete sehr wenig. Marcet. (*Lieb. Kopp* 1858, 306.)

Palmitinsaures Ammoniak. — Krystallisirte Margarinsäure verschluckt Ammoniakgas langsamer als Stearinsäure und erzeugt eine Verbindung die sich wie die entsprechende stearinsaure verhält. Sie löst sich in heissem Wasser, wenigstens in ammoniakalischem, worauf beim Erkalten alle Margarinsäure mit einem Theil des Ammoniaks als saures Salz niederfällt. Auch löst sich die Säure

in verdünntem wässrigen Ammoniak zu einer klaren, an der Luft Ammoniak verlierenden Flüssigkeit, mit concentr. Ammoniak bildet sie eine durchscheinende Gallerte. CHEVREUL.

Ein von FREMY dargestelltes palmitinsaures Ammoniak scheint *zweifach-saures* zu sein. Es setzt sich auch aus stark ammoniakalischen Lösungen ab und löst sich nicht in kaltem Wasser.

			FREMY.
64 C	384	72,59	71,94
N	14	2,65	3,00
67 H	67	12,66	12,70
8 O	64	12,10	12,36
$C^{32}H^{31}(NH^4)O^4,C^{32}H^{32}O^4$	529	100,00	100,00

Palmitinsaures Kali. — a. *Einfach.* — Man schmelzt Palmitinsäure mit kohlensaurem Kali und zieht die Schmelze mit kochendem Weingeist aus, wo beim Erkalten das Salz krystallisirt. — Weisse, perlglänzende Schuppen, ohne Zersetzung und ohne Gewichtsverlust schmelzbar. — Löst sich unzersetzt in wenig Wasser, wird durch mehr Wasser zersetzt. 1 Th. trocknes margarinsaures Kali bildet mit 10 Th. Wasser bei 12° einen durchscheinenden Schleim; bei 70° eine durchsichtige Flüssigkeit, welche beim Abkühlen von 60° an perlglänzende Streifen zeigt, bei 36° dicker und minder durchsichtig wird, aber selbst bei 15° noch nicht schleimig; fügt man hierzu noch 90 Th. Wasser, so ist die Flüssigkeit nach 24 Stunden dick, milchig, und geht langsam durchs Filter, auf dem perlglänzendes 2-fach-saures Salz bleibt. CHEVREUL. — Palmitinsaures Kali löst sich in heissem Weingeist, nicht in Aether. DUMAS u. STASS. Margarinsaures Kali löst sich in 82,3 Th. Weingeist von 0,834 spec. Gew. bei 10°; die Lösung in 10 Th. kochendem Weingeist trübt sich bei 43°, scheidet theils Flocken, theils gallertartigen Bodensatz ab und erstarrt bei 38° zur festen, undurchsichtigen Gallerte. CHEVREUL.

			CHEVREUL.	DUMAS u. STASS.
32 C	192	65,27		64,09
31 H	31	10,53		10,90
3 O	24	8,16		9,32
KO	47,2	16,04	15,00	15,69
$C^{32}H^{31}KO^4$	294,2	100,00		100,00

b. *Zweifach-saures.* — Vermischt man die Lösung von 1 Th. margarinsaurem Kali in 20 Th. kochendem Wasser mit 1000 Th. kaltem Wasser, sammelt den Niederschlag auf dem Filter, löst ihn nach dem Trocknen in kochendem Weingeist und lässt ihn durch Erkälten krystallisiren, so werden kleine perlglänzende Blättchen des 2fach-sauren Salzes erhalten. Diesen entzieht kaltes Wasser nur eine Spur Kali, kochendes Wasser etwas mehr Kali mit einer Spur Säure. Löst sich in 323 Th. Weingeist von 0,834 spec. Gew. bei 20°, in 3,2 Th. bei 67°. Aus der weingeistigen Lösung fällt Wasser ein kaliärmeres Salz. CHEVREUL. — SCHWARZ erhielt ein 2fach-palmitinsaures Kali, als er festes Palmöl mit Kalilauge verseifte und die Seife aus Weingeist umkrystallisirte. Dieses schoss in strahligen Warzen an und schmolz bei 100° zur durchscheinenden Masse.

			CHEVREUL.	SCHWARZ.
$C^{64}H^{63}O^7$	503	91,42		
KO	47,2	8,58	8,07	8,30
$C^{32}H^{31}KO^4,C^{32}H^{32}O^4$	550,2	100,00		

Palmitinsaures Natron. — a. *Einfach.* — Darstellung wie die des myristinsauren Natrons (VII, 1141). — Breite, perlglänzende Blätter. DUMAS u. STASS. Scheidet sich aus seiner weingeistigen Lösung als Gallerte, die beim Stehen mit hinreichendem Weingeist zu farblosen Blättern wird. HEINTZ. — Leichter durch Wasser zersetzbar als das Kalisalz. DUMAS u. STASS. 1 Th. margarinsaures Natron wird mit 600 Th. Wasser von 12° erst in 14 Tagen undurchsichtig und löst sich in ihm nur einer Spur nach auf. 1 Th. Salz gibt mit 10 Th. eine bei 80° klare Lösung, die beim Erkälten auf 70° etwas trüber wird, bei 57° seidenglänzende Sternchen zeigt und sich bei 53° in eine feste, undurchsichtige Gallerte verwandelt, aus der sich die Flüssigkeit auspressen lässt. 1 Th. Salz bildet mit 50 Th. Wasser unter 100° eine klare Lösung, die Lösung in 100 Th. heissem Wasser setzt beim Erkalten, während etwa 1/4 des Natrons gelöst bleibt, feine Nadeln eines schwach sauren Salzes ab, aus dem kochendes Wasser einfach-saures Salz zieht, zweifach-saures zurücklassend. Aus der Lösung in 1500 Th. heissem Wasser scheidet sich beim Erkalten 2fach-saures Salz. CHEVREUL. — Löst sich in 262 Th. Weingeist von 0,821 spec. Gew. bei 10°, in 20 Th. bei 79°, letztere Lösung setzt bei 72° einige Flocken ab, trübt sich, fängt bei 62° an gallertartig zu werden und erstarrt bei 58° völlig zur Gallerte, aus der sich kein Weingeist scheidet und in der sich keine Krystalle bilden. Die Lösung von 1 Th. Salz in 30 Th. heissem Weingeist giebt beim Erkalten durchscheinende bläuliche Gallerte ohne Krystalle. CHEVREUL.

			HEINTZ.
32 C	192	69,06	68,67
31 H	31	11,15	11,15
3 O	24	8,64	9,13
NaO	31	11,15	11,05
$C^{32}H^{31}NaO^4$	278	100,00	100,00

Hält 11,18 Proc. Natron, MASKELYNE, margarinsaures Natron hält 11,06 Proc. Natron. CHEVREUL.

b. *Zweifach-saures.* — Durch Auflösen von 1 Th. einfach-margarinsaurem Natron in 1500 Th. heissem Wasser, Erkälten, Filtriren, Auflösen des getrockneten Niederschlages in Weingeist, Erkälten, Auspressen und Trocknen wird weisses, geschmackloses, zweifach-saures Salz erhalten, schmelzbarer als a, nicht in Wasser, sehr leicht in heissem Weingeist löslich. Die Lösung röthet Lackmus, doch stellt Wasser die blaue Farbe wieder her. CHEVREUL.

			CHEVREUL.
$C^{64}H^{63}O^7$	503	94,19	
NaO	31	5,81	5,62
$C^{32}H^{31}NaO^4,C^{32}H^{32}O^4$	534	100,00	

Palmitinsaurer Baryt. — Weisses, perlglänzendes, krystallisches Pulver. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. HEINTZ. Wird bei 100° nicht weich. VARRENTRAPP.

			HEINTZ.
32 C	192	59,37	59,04
31 H	31	9,59	9,74
3 O	24	7,42	7,53
BaO	76,5	23,62	23,69
$C^{32}H^{31}BaO^4$	323,5	100,00	100,00

Hält 23,01 VARRENTRAPP, 22,91 STENHOUSE, im Mittel 23,61 Proc. Baryt. MASKELYNE. Margarinsaurer Baryt hält 22,31 Proc. Baryt. CHEVREUL.

Margarinsaurer Strontian. — Man digerirt Margarinsäure mit überschüssigem kochend hinzufiltrirten Strontianwasser 2 Stunden in einer verschlossenen Flasche, befreit das niedergefallene Salz durch Abgiessen der Flüssigkeit und Auskochen

mit Wasser vom überschüssigen Strontian und durch kochenden Weingeist von der freien Säure. CHEVREUL.

			CHEVREUL.
$C^{32}H^{31}O^{3}$	247	82,61	
SrO	52	17,39	16,34
$C^{32}H^{31}SrO^{4}$	299	100,00	

Margarinsaurer Kalk. — Wird aus salzsaurem Kalk durch kochendes einfach-margarinsaures Kali gefällt und mit kochendem Wasser gewaschen. CHEVREUL.

			CHEVREUL.
$C^{32}H^{31}O^{3}$	247	89,82	
CaO	28	10,18	9,97
$C^{32}H^{31}CaO^{4}$	275	100,00	

Palmitinsaure Magnesia. — Schneeweisser, sehr lockerer, krystallischer Niederschlag, der sich in kochendem Weingeist löst, beim Erkalten fast ganz in mikroskopischen, rectangulären Blättchen krystallisirt. Schmilzt bei etwa 120° ohne Zersetzung. HEINTZ.

			HEINTZ.
32 C	192	71,27	71,91
31 H	31	11,61	11,61
3 O	24	9,51	8,99
MgO	20	7,61	7,49
$C^{32}H^{31}MgO^{4}$	277	100,00	100,00

Hält im Mittel 8,02 Proc. Magnesia. MASKELYNE.

Palmitinsaures *Zinkoxyd*, *Zinnoxydul* und *Eisenoxydul* sind weisse Niederschläge; das *Eisenoxydsalz* ist dunkelgelb, das *Kobaltoxydulsalz* rosenroth. DUMAS u. STASS.

Palmitinsaures Bleioxyd. — Palmitinsäure verliert beim Erhitzen mit Bleioxyd 3,74 Proc., v. BORCK, Margarinsäure verliert dabei 3,4 Proc. Wasser. CHEVREUL (1 At. = 3,51 Proc.).

a. *Basisches.* ? — Kocht man Margarinsäure bei abgehaltener Luft mit $^1/_3$-essigsaurem Bleioxyd, so wird eine Verbindung mit 45,59 Proc. Bleioxyd erhalten. CHEVREUL. ($C^{32}H^{31}PbO^{4}$,PbO = 47,56 Proc. PbO). Als VARRENTRAPP einfach-margarinsaures Bleioxyd mehrere Tage mit Bleiessig erwärmte, entstand ein essigsäurehaltendes Salz mit 29,44 Proc. C, 4,67 H und 59,94 PbO.

b. *Einfach-saures.* — Schneeweisse, mikroskopische Schuppen, die bei 108°, MASKELYNE, 110 bis 112°, HEINTZ, schmelzen und zur weissen, undurchsichtigen amorphen Masse erstarren. HEINTZ. Wird durch Schmelzen von überschüssiger Säure mit Bleioxyd und Ausziehen der nichtverbundenen Säure durch Aether als zerreibliches weisses Wachs erhalten, das bei 112° schmilzt, sich fast gar nicht in Weingeist und Aether löst. v. BORCK.

			FREMY.	HEINTZ.	MASKELYNE.
32 C	192	53,54	51,87	53,57	53,74
31 H	31	8,65	8,29	8,62	8,86
4 O	32	8,92	10,40	8,83	7,91
Pb	104	28,89	29,44	28,98	29,49
$C^{32}H^{31}PbO^{4}$	359	100,00	100,00	100,00	100,00

CHEVREUL fand 29,45 Proc. Bleioxyd.

Palmitinsaures Kupferoxyd. — Hellgrün-blaues, sehr lockeres Pulver, aus sehr kleinen mikroskopischen Blättchen bestehend. Schmilzt beim Erhitzen zur grünen Flüssigkeit, die sich bald zersetzt. Heintz.

			Heintz.	Maskelyne.
32 C	192	66,98	66,65	
31 H	31	10,82	10,78	
3 O	24	8,37	8,54	
CuO	40	13,83	14,03	14,07
$C^{32}H^{31}CuO^4$	287	100,00	100,00	

Palmitinsaures Quecksilberoxydul ist ein weisser Niederschlag. Dumas u. Stass. — Aus salpetersaurem Quecksilberoxydul fällt margarinsaures Kali Flocken, die bald zur salbenartigen Masse zusammenballen und beim Trocknen erhärten. Sie halten 44,15 Proc. Hg^2O und lösen sich nicht in Wasser, etwas in Weingeist und Aether. Harff (*N. Br. Arch.* 5, 308).

Margarinsaures Quecksilberoxyd. — Durch Erhitzen von Margarinsäure mit Quecksilberoxyd oder durch Fällen von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit margarinsaurem Kali werden weisse Flocken erhalten, die bald zur gelben schmierigen Masse zusammenkleben und an der Luft sehr langsam austrocknen. Hält 27,44 Proc. HgO. Löst sich nicht in Wasser, nicht im kaltem, wenig in heissem Weingeist, weit besser in Aether. Harff.

Palmitinsaures Silberoxyd. — Wird aus kalten Lösungen als lockerer, etwas gallertartiger, aus heissen als körniger Niederschlag gefällt, der sich im feuchten, nicht im trocknen Zustande am Lichte schwärzt. Varrentrapp. Erscheint auch bei starker Vergrösserung amorph. Heintz. — Löst sich etwas in Wasser. Varrentrapp. Scheidet sich aus der Lösung in warmem Ammoniakwasser in undeutlichen Schuppen. v. Borck.

			Fremy.	Varrentrapp.	Stenhouse.	Smith.	v. Borck.
32 C	192	52,89	52,78	52,80	52,82	52,57	52,51
31 H	31	8,54	8,61	8,43	8,60	8,47	8,58
4 O	32	8,85	9,75	9,49	9,29	9,41	9,58
Ag	108	29,72	28,86	28,28	29,29	29,55	29,33
$C^{32}H^{31}AgO^4$	363	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Stramer.	Brodie.	Heintz.	Maskelyne.
52,21	53,27	52,71	52,99
8,53	8,76	8,53	8,44
9,64	8,53	9,01	8,83
29,62	29,44	29,75	29,74
100,00	100,00	100,00	100,00

v. Borcks Silbersalz war aus Ammoniak krystallisirt.

Palmitinsäure löst sich in *Weingeist*, in solchem von 0,82 spec. Gew. bei 40° nach allen Verhältnissen. Smith. — Sie löst sich leicht in *Aether*.

Die Lösung von Palmitinsäure und *Leimsüss* (V, 1) in warmem Weingeist scheidet beim Erkalten eine später erstarrende Oelschicht aus, aus der unteren Flüssigkeit schiessen weisse, seidenglänzende Blättchen an, die nach dem Trocknen über Vitriolöl 51,30 Proc. C, 9,45 H halten. Horsford. (*Ann. Pharm.* 60, 29).

Mit *Laurinsäure* und *Myristinsäure* lässt sich Palmitinsäure zusammenschmelzen. Die Gemenge sind bei gewissen Verhältnissen nicht durch Umkrystalliren aus Weingeist oder Aether trennbar und zeigen beim Schmelzen und Erstarren das nachstehend angegebene Verhalten. Heintz.

Ein Gemisch von:

Palmitinsäure	Laurinsäure	schmilzt bei	Art des Erstarrens.
10	90	41°,5	unkrystallisch.
20	80	37°,1	fein krystallisch, undeutlich.
30	70	38°,3	kleinblättrig, krystallisch.
40	60	40°,1	schön grossblättrig.
50	50	47°,0	opak, kaum krystallisch.
60	40	51°,2	körnig, undeutlich schuppig.
70	30	54,°5	deutlicher schuppig.
80	20	57°,4	noch deutlicher schuppig.
90	10	59°,8	schuppig-krystallisch.

Ein Gemisch von:

Palmitinsäure	Myristinsäure	schmilzt bei	erstarrt bei	Art des Erstarrens.
95	5	61°,1	58°	schuppig krystallisch.
90	10	60°,1	55°,7	ebenso.
80	20	58°	53°,5	schuppig und sehr wenig nadelig.
70	30	54°,9	51°,3	sehr fein nadelig.
60	40	51°,5	49°,5	höckerig, unkrystallisch.
50	50	47°,8	45°,3	gross-blätterig.
40	60	47°	43°,7	undeutlich blätterig.
35	65	46°,5	—	unkrystallisch, opak.
32,5	67,5	46°,2	44°	ebenso.
30	70	46°,2	43°,7	ebenso.
20	80	49°,5	41°,3	unkrystallisch.
10	90	51°,8	45°,3	in langen Nadeln.

Palmitinsäure, Myristinsäure und Laurinsäure. — Ein Gemenge von 30 Proc. Myristinsäure und 70 Proc. Laurinsäure schmilzt bei 35,°1. Werden 20 Thl. desselben noch mit 1 bis 10 Th. Palmitinsäure gemengt, so zeigt sich der Schmelzpunct des entstehenden Gemenges nach Heintz in folgender Weise verändert. Bei Zusatz von

Palmitinsäure	liegt der Schmelzpunct bei	Palmitinsäure	liegt der Schmelzpunct bei
1 Th.	33°,9	6 Th.	34°,6
2 „	33°,1	7 „	35°,3
3 „	32°,2	8 „	36°
4 „	32°,7	9 „	37°,3
5 „	33°,7	10 „	38°,8.

Die Gemenge mit 9 und 10 Th. Palmitinsäure erstarren feinnadlig, die übrigen unkrystallisch. Heintz.

Einschaltung.

Als *besondere Fettsäuren* sind noch die folgenden beschrieben, deren Einerleiheit mit bekannten Säuren oder deren Gemengtheit entweder bereits nachgewiesen oder doch wahrscheinlich geworden ist.

Anthropinsäure. Eine Säure aus Menschenfett, die HEINTZ früher als eigenthümlich beschrieb, später als ein Gemenge von Palmitin- und Stearinsäure erkannte.

Bassiasäure. Von HARDWICK aus Bassiaöl erhaltene Stearinsäure. HEINTZ Bemerkungen über Bassiasäure (*Pogg.* 92, 601) beziehen sich auf eine andere Säure von 55° Schmelzpunct aus demselben Oel. Vergl. bei Bassiaöl.

Behensäure von WALTER. *Acide bénique.* Findet sich im Behenöl nur in sehr kleiner Menge. Krystallisirt aus Weingeist in lockeren Warzen, die bei 52 bis 53° schmelzen. Hält 74,3 Proc. C, 12,5 H und 13,2 O, nach WALTER $C^{30}H^{30}O^4$. Löst sich leichter in Weingeist als Margarinsäure. Der Vinester ist eine krystallische Masse, in der Hand schmelzend und sehr leicht löslich in Weingeist. Er hält 75,8 Proc. C, 12,7 H, 11,5 O. WALTER (*Compt. rend.* 22,1143). Vergl. LAURENT (*N. Ann. Chim. Phys.* 19, 374). Diese Säure ist mit HEINTZ (*Pogg.* 92, 601) für ein Gemenge von 75 Th. Palmitinsäure und 25 Th. Myristinsäure zu halten. Ueber die Behensäure von MULDER vergl. bei den Verb. mit 44 At. C.

Butterölsäure. Die Oelsäure der Kuhbutter, welche BROMEIS (*Ann. Pharm.* 42, 46) für verschieden von gemeiner Oelsäure hielt, was HEINTZ widerlegte.

Butyrolimnosäure. Vergl. bei Bogbutter.

Cetinsäure. Eine von HEINTZ mit diesem Namen belegte Säure aus Wallrath, $C^{30}H^{30}O^4$, wurde später von ihm als ein Gemenge erkannt.

Cocinsäure. Vergl. VII, 512 unten.

Coculotalgsäure benannte BERZELIUS die Stearinsäure aus Kockelskörnern.

Isocetinsäure. Im Oel von *Jatropha Curcas.* Durch Auspressen der fetten Säuren abgeschieden. Krystallisirt aus Weingeist in glänzenden Blättchen. Schmilzt bei 55°, erstarrt bei 53°5. Ist $C^{30}H^{30}O^4$. — Das *Silbersalz* schmilzt beim Erhitzen und löst sich reichlich in kochendem Weingeist. — Der *Vinester*, $C^{30}H^{29}O^3,C^4H^5O$, erstarrt bei 21° zur durchscheinenden, krystallischen Masse. — *Isocetamid*, $C^{30}NH^{31}O^2$, durch 2monatliches Hinstellen (rascher durch Erhitzen), des Jatrophaöls mit weingeistigem Ammoniak erhalten, ist weiss, perlglänzend, bei 96°5 (*Par. Soc. Bull.* 1, 74) schmelzbar. BOUIS (*Compt. rend.* 39, 923). Wohl ein Gemenge von 70 Th. Palmitinsäure und 30 Th. Myristinsäure. KR.

Madiasäure. Die von LUCK aus Madiaöl ausgeschiedene Säure von 54 bis 55° Schmelzpunct, nach HEINTZ ein Gemenge von Stearin-, Palmitin- und vielleicht einer dritten Säure.

Olidinsäure. Die durch Zerlegung von Oelsäure mit Kalihydrat entstehende Palmitinsäure.

Palminsäure. Das Umwandlungsproduct des Ricinusöls mittels salpetriger Säure nannte BOUDET Palmin, die aus diesem Fett geschiedene Säure Palminsäure. Vergl. bei Ricinelaïdinsäure.

Palmitonsäure. Als SCHWARZ (*Ann. Pharm.* 60, 58) käufliche Palmitinsäure (aus Palmöl dargestellt, durch Pressen von Oelsäure, durch Schmelzen an der Luft von Farbstoffen befreit) durch Verseifen und Umkrystallisiren aus Weingeist zu reinigen versuchte, blieb der Schmelzpunct bei 52°5 bis 53°, der Erstarrungspunct bei 51° constant und liess sich auch durch Verseifen und Zersetzen der Seife nicht verändern. Diese von SCHWARZ als Palmitonsäure unterschiedene Säure ist nach HEINTZ ein Gemenge von Palmitinsäure und Myristin-

säure. Sie krystallisirt in matten, weissen, körnigen Massen, erstarrt nach dem Schmelzen wachsartig durchscheinend, auf dem Bruch schwachfaserig, auf der Oberfläche wellig. Beim Destilliren wird sie von niedrigerem Schmelzpunct und grösserem Kohlegehalt (76,43 Proc. C, 13,02 H), aber nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist unverändert erhalten. Salpetersäure bildet Korksäure, der unveränderte Theil der Säure bewahrt seinen Schmelzpunct. Säure: 74,70 Proc. C, 12,41 H (Mittel); Barytsalz: 60,35 Proc. C, 9,82 H, 21.55 BaO, bei anderer Darstellung 26,02 Proc. BaO; Silbersalz: 55,65 Proc. C, 9,50 H, 26,36 Ag; Vinester bei 25° deutlich krystallisch erstarrend: 75,84 Proc. C, 12,57 H, nach dem Destilliren 76,2 Proc. C, 12,74 H. Diese Säure wird nach SCHWARZ auch bei längerem Erhitzen von Palmitinsäure auf 250 bis 300° erzeugt, was MASKELYNE nicht bestätigt fand, sie ist nach SCHWARZ $C^{31}H^{31}O^4$.

Solanolein- und *Solanostearinsäure.* Vergl. Kartoffelfett.

Stearophansäure. Die aus Kockelskörnern dargestellte feste Fettsäure wurde von FRANCIS mit diesem Namen und der Formel $C^{35}H^{35}O^4$ belegt, von CROWDER als einerlei mit HARDWICK's Bassiasäure erkannt. HEINTZ, der die Stearinsäure aus Menschenfett und Wallrath anfangs als Stearophansäure bezeichnete, erkannte dann ihre und die Identität der Bassiasäure mit Stearinsäure.

Stillistearinsäure. Chinatalgsäure. Die aus chinesischem Talg abgeschiedene Fettsäure von 62° Schmelzpunct, der v. BORCK die Formel $C^{30}H^{30}O^4$ gab. Ohne Zweifel einerlei mit Palmitinsäure. MASKELYNE. HEINTZ. Vergl. die Analysen bei Palmitinsäure.

Schwefelcetylafer.

$$C^{32}H^{33}S = C^{32}H^{32},HS.$$

FRIDAU. *Ann. Pharm.* 83, 16.

Cetylsulfür.

Wird bei mehrstündigem Kochen von Chlorcetylafer mit weingeistigem Einfach-Schwefelkalium unter Ausscheidung von Chlorkalium gebildet und scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit als erstarrende Oelschicht und in Flocken aus. Man reinigt durch Waschen und Umschmelzen mit Wasser, Umkrystallisiren aus kochendem, anfangs schwächerem, dann starkem Weingeist oder aus Aetherweingeist.

Leichte silberglänzende Blättchen, die bei 57°5 schmelzen und bei 54° zur blättrig-strahligen Masse erstarren. — Wird durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure nur langsam verändert. — Wird aus seiner weingeistigen Lösung durch weingeistigen Bleizucker in weissen Flocken gefällt (aus der kalt gesättigten weingeistigen erst nach längerem Stehen), die sich nicht in Wasser, Weingeist und Aether lösen.

Löst sich kaum in kaltem, mehr in kochendem Weingeist und leicht in Aether.

			FRIDAU.
32 C	192	79,67	79,36
33 H	33	13,69	13,71
S	16	6,64	
$C^{32}H^{33}S$	241	100,00	

Cetylmercaptan.

$$C^{32}H^{34}S^2 = C^{32}H^{32},H^2S^2.$$

FRIDAU. *Ann. Pharm.* 83, 18.

Cetylsulfhydrat.

Kocht man Chlorcetylafer mit weingeistigem Hydrothion-Schwefelkalium, so wird ein Gemenge von Cetylmercaptan mit Schwefelcetylafer erhalten, nicht durch Umkrystallisiren trennbar. Dieses löst man in heissem Weingeist, versetzt mit Bleizucker, dann mit Wasser und behandelt den ausgewaschenen Niederschlag mit Aether, welcher Cetylmercaptan aufnimmt und die Bleiverbindung des Schwefelcetylafers zurücklässt. Das in Lösung gegangene Mercaptan reinigt man durch Umkrystallisiren.

Dem Schwefelcetylafer ähnlich. Schmilzt bei 50°5, erstarrt unter 44° zur verworren krystallischen Masse. Riecht beim Kochen mit Wasser eigenthümlich schwach.

			FRIDAU. Mittel.
32 C	192	74,42	74,50
34 H	34	13,18	12,95
2 S	32	12,40	
$C^{32}H^{34}S^2$	258	100,00	

Wird durch *Quecksilberoxyd* auch bei höherer Temperatur kaum verändert.

Löst sich nicht in *Wasser*. — Die kalte weingeistige Lösung fällt aus weingeistigem *Sublimat* und *Silbersalpeter* weisse Flocken, sie fällt *Blei-*, *Platin-* und *Goldsalze* nicht.

Löst sich schwierig in kaltem *Weingeist*, leicht in *Aether*.

Jodcetylafer.

$$C^{32}H^{33}J = C^{32}H^{32},HJ.$$

FRIDAU. *Ann. Pharm.* 83, 9.
BECKER. *Ann. Pharm.* 102, 211.

Cetyljodür.

Bildung und Darstellung. Man trägt in Aethal, das auf 100 bis 120° erhitzt ist, Phosphor und dann Jod in kleinen Antheilen, bis die Flüssigkeit dunkel gefärbt ist und Joddämpfe entweichen, wobei man einen Ueberschuss beider Körper und Erhöhung der Temperatur über 160° vermeidet. Man lässt vollständig erkalten, zieht vom ausgeschiedenen Jodphosphor sorgfältigst ab, wäscht, so lange das Waschwasser noch sauer reagirt und lässt aus Weingeist krystallisiren, worauf man die Krystalle noch mit kaltem Wasser und Weingeist wäscht. FRIDAU. BECKER entfernt Aethal durch Auskochen mit kleinen Mengen Weingeist, der wenig Jodcetylafer löst.

Eigenschaften. Weisse Krystallblätter, die bei 22° schmelzen und krystallisch erstarren. FRIDAU.

			FRIDAU.
32 C	192	54,57	54,58
33 H	33	9,38	9,48
J	127	36,05	
$C^{32}H^{33}J$	352	100,00	

Zersetzungen. 1. Zerlegt sich beim *Erhitzen* auf etwa 250° unter Freiwerden von Jod und Hydriod und lässt ein Oel übergehen, wohl ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe. — 2. Wird durch *Quecksilberoxyd* bei Mittelwärme nicht verändert, beim Erhitzen auf etwa 200° tritt heftige Reaction ein, bei der Quecksilber, Jodquecksilber und ein Oel übergehen, während im Rückstand Krystalle vom Schmelzpunct des Aethals bleiben. *Bleioxyd* wirkt langsamer, trocknes *Silberoxyd* nicht ein, bei Gegenwart von Wasser und bei 100 bis 150° bildet es Jodsilber und Aethal. Fridau. — 3. Erhitzt man Jodcetylafer mit *Cyansilber* bis zur anfangenden Zersetzung des ersteren, so wird etwas Jodsilber gebildet, doch zieht Aether aus dem Rückstande nur unveränderten Jodcetylafer. — Bei sehr starkem Erhitzen mit *Cyanquecksilber* wird rothes Jodquecksilber, aber kein Cyancetyl gebildet. Becker. Zers. mit *Cyankalium* vergl. beim Cyanäthal. — 4. Bildet mit *Ammoniak* Tricetylamin, auch bei kurzer Einwirkung keine andere Base; mit *Anilin* Cetylanilin und Bicetylanilin, mit überschüssigem Anilin nur ersteres. — 5. Bildet mit *Aethalnatrium* Cetyläther und Jodnatrium, Fridau, mit *Natriumalkoholat* und *Natriumamylat* Aethylcetyläther und Amylcetyläther. Becker.

Löst sich nicht in *Wasser*, leicht in *Weingeist* und *Aether*. Fridau. Löst sich wenig in Weingeist. Becker.

Bromcetylafer.

$$C^{32}H^{33}Br = C^{32}H^{32},HBr.$$

Fridau. *Ann. Pharm.* 83, 15.

Cetylbromür.

Wird wie Jodcetylafer unter Anwendung von Brom erhalten. Die Einwirkung erfolgt schon bei 100°. — Bildet sich beim Erhitzen von Ceten mit Hydrobromsäure. Berthelot. Vergl. VII, 1260.

Weisse, feste Masse, bei 15° zum Oel schmelzbar, schwerer als Wasser.

			Fridau.
32 C	192	62,96	62,53
33 H	33	10,82	10,86
Br	80	26,22	
$C^{32}H^{33}Br$	305	100,00	

Bräunt sich beim *Erhitzen* und entwickelt Hydrobrom. — Wird durch *Ammoniak* in Tricetylamin verwandelt.

Löst sich nicht in *Wasser*, leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Chlorcetylafer.

$$C^{32}H^{33}Cl = C^{32}H^{32},HCl.$$

Dumas u. Peligot. *Ann. Chim. Phys.* 62, 14.
Fridau. *Ann. Pharm.* 83, 9.
Berthelot. *N. Ann. Chim. Phys.* 51, 83; *Chim. organ.* 1, 121.
Tuttschew. *Krit. Zeitschr.* 4, 59; *Lieb. Kopp* 1860, 405.
Heintz. *Pogg.* 102, 262.

Chlorcetyl. Chlorhydrate de Cétène.

Bildung. 1. Aus Aethal durch Fünffachchlorphosphor. Vergl. VII, 1263. — 2. Aus Ceten und Salzsäure. (VII, 1260.)

Darstellung. Man mengt in einer Retorte etwa gleiche Volume Aethal und Fünffachchlorphosphor, wo die Masse zusammenschmilzt, sich erwärmt und viel Salzsäuregas entweicht. Beim Erhitzen gehen nach einander Chlorphosphorsäure und Chlorcetylafer über, welchen letzteren man über etwas Fünffachchlorphosphor rectificirt, mit Wasser wäscht und 5 bis 6 Mal mit neuen Mengen Wasser auskocht, endlich im Vacuum bei etwa 120° trocknet. So enthält er noch Spuren Salzsäure, zu deren Entfernung man über sehr wenig Kalk rectificirt. DUMAS u. PELIGOT. HEINTZ mischt 112 Gr. Fünffachchlorphosphor mit 132 Gr. Aethal, destillirt, behandelt das Destillat nochmals mit etwas Chlorphosphor, wäscht und trocknet. — Vergl. auch unten die beim Destilliren eintretende Zersetzung.

Eigenschaften. Oelige Flüssigkeit von 0,8412 spec. Gew. bei 12°. TUTTSCHEFF.

			DUMAS u. PELIGOT. Mittel.
32 C	192	73,70	72,63
33 H	33	12,66	12,26
Cl	35,5	13,64	13,35
$C^{32}H^{33}Cl$	260,5	100,00	98,24

Zersetzungen. Siedet über 290° unter einiger Zersetzung, schwärzt sich, lässt Salzsäuregas entweichen und wird bei fortgesetztem *Kochen* ganz zu Ceten. TUTTSCHEFF. — Wird durch wässrige *Säuren* nicht verändert und kaum durch sehr concentrirte *Salpetersäure.* FRIDAU. — *Vitriolöl* wirkt allmählich, besonders beim Erwärmen, entwickelt Salzsäure und bildet Cetenschwefelsäure. TUTTSCHEFF. — Wird durch *Kalilauge* nicht verändert, FRIDAU; verschluckt kein *Ammoniak.* TUTTSCHEFF. — Bildet mit *Einfach-Schwefelkalium* Schwefelcetylafer, mit *Hydrothion-Schwefelkalium* diesen und Cetylmercaptan. FRIDAU. — Beim Erhitzen mit *Cyankalium* wird kein Cyancetylafer erzeugt, auch *Cyanquecksilber* bewirkt keine Veränderung. Wird er mit gleichviel *Cyansilber* 52 Stunden im PAPIN'schen Topfe erhitzt, so zieht Aether aus dem Product wenig stickstoffhaltige Substanz, die mit Kalihydrat etwas Ammoniak entwickelt und eine Säure von 52°7 Schmelzpunct bildet. HEINTZ.

Löst sich nicht in *Wasser* und *Weingeist*, aber in *Aether*, durch schwachen Weingeist fällbar. TUTTSCHEFF.

Gepaarte Verbindungen des Stammkerns $C^{32}H^{32}$.

Cetenschwefelsäure.

$$C^{32}H^{32}S^2O^6 = C^{32}H^{32},2SO^3.$$

DUMAS u. PELIGOT (1836). *Ann. Chim. Phys.* 62, 11.
FRIDAU. *Ann. Pharm.* 83, 8.
H. KÖHLER. *Zeitschr. für die gesammten Naturwissenschaften* 7, 352.
HEINTZ. *Pogg.* 102, 265.

Cetylschwefelsäure. Acide sulfocetique. — Nur als Kalisalz bekannt.

Bildung. Beim Einwirken von Vitriolöl auf Aethal. Vergl. VII, 1263.

Darstellung des Kalisalzes. Man erwärmt Aethal mit Vitriolöl im Wasserbade unter häufigem Schütteln, bis sich beide vereinigt haben, löst das Product in Weingeist, sättigt mit weingeistigem Kali, wo schwefelsaures Kali niederfällt, während cetenschwefelsaures Kali mit überschüssigem Aethal gelöst bleiben, filtrirt, dampft ab und lässt krystallisiren. Man löst die Krystalle in absolutem Weingeist, wo etwas schwefelsaures Kali zurückbleibt, dampft ab, lässt wieder anschiessen, zerreibt das Salz mit Aether und wäscht es mit Aether, so lange dieser noch Aethal aufnimmt. DUMAS u. PELIGOT. Das beim Neutralisiren mit weingeistigem Kali niederfallende schwefelsaure Kali hält cetenschwefelsaures Salz beigemengt, das man mit kochendem Weingeist auszieht. — Das cetenschwefelsaure Kali lässt sich, so lange es noch Aethal hält, nicht aus Wasser umkrystallisiren, indem es damit eine trübe, flockige, nicht filtrirbare Gallerte bildet. KÖHLER. HEINTZ bringt geschmolzenes Aethal mit kaltem Vitriolöl zusammen, da er im Wasserbade Cetyläther mit Palmitinaldehyd und kaum cetenschwefelsaures Salz erhielt.

Eigenschaften des Kalisalzes. Weisse, perlglänzende Blättchen, DUMAS u. PELIGOT, leicht und locker, weich anzufühlen und aus mikroskopischen, feinen Nadeln bestehend. KÖHLER. Unschmelzbar, wird über 100° matt, KÖHLER, sintert bei 200° zusammen aber wird kaum zersetzt. HEINTZ. — Brennt bei stärkerem Erhitzen, lässt graues, schwammiges, schwefelsaures Kali. DUMAS u. PELIGOT. — Löst sich wenig in kochendem Wasser, leichter in kochendem Weingeist und nicht in Aether. KÖHLER.

			DUMAS u. PELIGOT. Mittel.	HEINTZ. Mittel.
32 C	192	53,32	52,46	53,19
33 H	33	9,16	9,15	9,14
O	8	2,22	1,64	2,73
2 SO^3	80	22,21	23,76	22,00
KO	47	13,09	12,99	12,94
$C^{32}H^{33}KO^2,2SO^3$	360	100,00	100,00	100,00

Hielt wohl noch stethalschwefelsaures Kali. HEINTZ.

Die Cetylschwefelsäure lässt sich aus dem Kalisalz nicht durch Salzsäure scheiden, da Nebenproducte auftreten. FRIDAU.

Beim Erhitzen von cetenschwefelsaurem Kali mit Cyankalium wird Cyancetyl erhalten. HEINTZ.

Aus dem wässrigen oder weingeistigen Kalisalz fällen *Baryt-* und *Silbersalze* Niederschläge, die aus Weingeist krystallisiren. FRIDAU. Aus dem verdünnten weingeistigen Kalisalz fällt *Bleizucker* weissen körnigen Niederschlag, *essigsaures Kupferoxyd* hellblaues, feines Pulver, *Sublimat* grauen, feinkörnigen Niederschlag, schwer zu sammeln. KÖHLER.

Cetenxanthonsäure.

$$C^{34}H^{34}S^{4}O^{2} = C^{32}H^{34}O^{2},2CS^{2}.$$

De la Provostaye u. Desains. *Compt. rend.* 15, 592; *J. pr. Chem.* 27, 378; Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 6, 494; *J. pr. Chem.* 28, 455.

Carbonylsulfosaures Monocetyl. Nur in Verbindung mit Basen bekannt.

Darstellung des Kalisalzes. Man fügt zu der kalt gesättigten Lösung von Aethal in Schwefelkohlenstoff fein gepulvertes Kalihydrat, wo die Wirkung sogleich beginnt, das Kalihydrat aufschwillt, die Masse teigig, fest und gelbroth wird. Man verdünnt nach einigen Stunden mit 3 bis 4 Maass Weingeist von 40°, erhitzt, jedoch nicht bis zum Kochen, giesst die blassgelbe Lösung von einer kleinen Menge dunkelrothen, sehr alkalischen, dicken Oels ab und lässt erkalten, wo sie das Kalisalz als sehr voluminöse Masse absetzt. Diese wird gesammelt, mit kaltem Weingeist von 36° gewaschen, aus kochendem Weingeist von 40° umkrystallisirt, mit kaltem Weingeist und Aether gewaschen und im Vacuum neben Vitriolöl getrocknet. Bei der Reinigung bleibt der grösste Theil des Salzes in den Mutterlaugen.

Eigenschaften des Kalisalzes. Weisses, zartes Krystallpulver, das schwach fettartig riecht. Reagirt nicht alkalisch.

Entwickelt beim Schmelzen Dämpfe, die anfangs nach Zwiebeln, dann nach Schwefelkohlenstoff, endlich nach Aethal riechen, sich entflammen und alkalische Kohle mit Schwefelkalium lassen. — Befeuchtet sich schwierig mit Salzsäure und scheidet darauf eine fleischfarbene, elastische Masse aus, die bald weiss und zu Aethal wird. — Entfärbt weingeistige Jodlösung (wie die xanthonsauren Salze) ohne alle Gasentwicklung und bildet eine der Verbindung $C^{6}H^{5}S^{4}O^{2}$ der Vinereihe entsprechende Verbindung. Desains (*N. Ann. Chim. Phys.* 20, 507). Also wohl $C^{34}H^{33}KS^{4}O^{2} + J = KJ + C^{34}H^{33}S^{4}O^{2}$. — Das cetenxanthonsaure Kali ist hygroskopisch, es befeuchtet sich schwierig, aber wird durch längeres Einwirken von Wasser zersetzt. Es löst sich sehr leicht in warmem Weingeist und Aether, wenig in kaltem.

			Provostaye u. Desains. Mittel.
34 C	204	57,27	57,00
33 H	33	9,26	9,29
4 S	64	17,98	18,04
O	8	2,24	2,31
KO	47,2	13,25	13,36
$C^{34}H^{33}KS^{4}O^{2}$	356,2	100,00	100,00

Das *Barytsalz* wird wie das Kalisalz mit wasserfreiem Baryt erhalten, doch ist die Einwirkung langsamer. Die gebildete gallertartige Masse, wie das Kalisalz gereinigt, hält 20,28 Proc. Baryt.

Das in Wasser gelöste Kalisalz fällt aus *Zinksalzen* weisse Gallerte. — Es erzeugt mit *Bleizucker* voluminösen weissen Niederschlag, der sich beim Stehen schwärzt. — Aus *Sublimat* fällt es weissen käsigen Niederschlag, der beim Waschen gelb wird und

sich in Berührung mit dem Filter zersetzt. — Es fällt aus *salpetersaurem Silberoxyd* hellgelben Niederschlag, der bald, selbst im Dunkeln, gelb und schwarz wird.

Cetenchlorhydrat.

$$C^{32}ClH^{33}O^2 = C^{32}H^{32},Cl,HO^2.$$

Carius. *Ann. Pharm.* 126, 201.

Bildung. Aus Ceten (VII, 1259) und unterchloriger Säure. $C^{32}H^{32} + ClO,HO = C^{32}ClH^{33}O^2$.

Darstellung. Man füllt mit eingeschliffenen Stöpseln versehene, nicht über 1 Liter fassende Flaschen mit möglichst luftfreiem Chlorgas, setzt an einem dunklen Orte auf je 1 Liter Chlorgas 15 Gramm gefälltes Quecksilberoxyd, welches man vorher auf 300° erhitzte und wieder abkühlen liess, in wenig Wasser vertheilt hinzu und schüttelt, wo nach $^1/_4$ Stunde das meiste Oxyd in Oxychlorid verwandelt ist. — Der so erhaltenen wässrigen unterchlorigen Säure, welche man verdünnt, bis sie höchstens 1 Proc. Säure hält und nicht von den Quecksilberverbindungen trennt, fügt man, nachdem sie durch Eiswasser erkältet ist, Ceten in kleinen Antheilen und unter häufigem Schütteln zu, bis zum völligen Verschwinden der unterchlorigen Säure. Es mengt sich dem am Boden liegenden Quecksilberoxyd das gebildete Cetenchlorhydrat bei, welches man mit Aether auszieht, durch Verdunsten des Aethers gewinnt, vom eingemengten Chlorquecksilber durch Schütteln mit Salmiaklösung befreit, wäscht und trocknet. So hält es noch etwas Ceten, von dem es durch langes Erhitzen auf 250° im Kohlensäurestrom zu befreien ist.

Eigenschaften. Farbloses Oel, das bei — 15° sehr zähe wird ohne zu erstarren. Kocht bei etwa 300° und geht unzersetzt über. Kleine Mengen Salzsäuregas, welche dabei entweichen und etwas rückbleibende Kohle scheinen von einem chlorreicheren Product (vielleicht $C^{32}H^{32}Cl^2$) herzurühren, dessen Entfernung nicht gelang, und welches auch den Chlorgehalt des Cetenchlorhydrats um $^1/_2$ bis 1 Proc. erhöht.

Giebt an wässriges *Kali* leicht Salzsäure ab, dabei feine Krystallnadeln erzeugend, die unter 30° schmelzen, unter 300° unzersetzt destilliren und sich nicht in Wasser lösen, ohne Zweifel Cetenoxyd, $C^{32}H^{32},2O$. Carius.

Palmitinformester.

$$C^{34}H^{34}O^4 = C^2H^3O,C^{32}H^{31}O^3.$$

Berthelot. *N. Ann. Chim. Phys.* 41, 440.

Ether méthylpalmitique.

Wird durch Erhitzen von Palmitinsäure mit Holzgeist auf 200 bis 250° im zugeschmolzenen Rohr erhalten. — Krystalle, die bei 28° schmelzen, bei 22° erstarren.

Aus Margarinsäure, Holzgeist und Vitriolöl erhielt LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* 65, 287) den *Margarinformester*, *Margarate de méthylène*, in perlglänzenden, langen vierseitigen Nadeln, schmelzbar und destillirbar. Den Schmelzpunct desselben gibt HANHART (*Compt. rend.* 47, 230) zu 27°5 an.

Cyancetylafer.

$$C^{34}H^{33}N = C^{32}H^{32},HCy.$$

KÖHLER. *Zeitsch. für die gesammten Naturwissenschaften* 7, 352.
BECKER. *Ann. Pharm.* 102, 209; *J. pr. Chem.* 72, 126; *Chem. Centr.* 1857, 486; *N. Ann. Chim. Phys.* 52, 340.
HEINTZ. *Pogg.* 102, 257; *J. pr. Chem.* 72, 173; *Chem. Centr.* 1857, 684.

Cyancetyl. — Nicht im reinen Zustande bekannt.

Werden 34 Gr. cetenschwefelsaures Kali und 10 Gr. reines Cyankalium mit Hülfe von etwas Weingeist sehr innig zusammengerieben und nach dem Austrocknen mehrere Stunden auf 200° erhitzt, so schmelzen beide zur dunkelbraunen, butterartigen Masse zusammen. Man kocht die Masse mit Aether aus, destillirt den Aether ab und löst den Rückstand in wenig warmem Aether, wo sich beim Erkalten Krystalle eines Gemenges von Cetyläther und Cetylaldehyd (VII, 1263) absetzen, von denen absoluter Weingeist noch mehr fällt. Die Mutterlauge lässt beim Verdunsten ein braunes Oel, über 300° unter Zersetzung siedend, das mit Kalihydrat Margarinsäure, $C^{34}H^{34}O^4$, liefert. Dieses ist nach HEINTZ Cyancetylafer.

KÖHLER erhitzte ein Gemenge von cetenschwefelsaurem Kali und Cyankalium, (das freies Aetzkali hielt) im Oelbade 6 bis 8 Stunden auf 140°, wo die Masse unter Freiwerden von Ammoniak zusammenschmolz. Aus der ätherischen Lösung schied er ein neutrales, gefärbtes, unter 40° schmelzendes Fett, nicht durch kochende Kalilauge verseifbar, und Krystalle, bei 53° schmelzend, körnig-krystallisch erstarrend, kaum löslich in kaltem Weingeist, die beim Kochen mit weingeistigem Kali unter Entwicklung von Ammoniak eine bei 54°3 bis 55° schmelzende Fettsäure lieferten. Diese Krystalle hält KÖHLER für Cyancetylafer, sie enthalten nach HEINTZ nur wenig davon, sondern viel durch Einwirkung des freien Alkalis gebildete Fettsäure (oder Cetyläther und Aldehyd? KR.).

BECKER kochte Jodcetylafer mehrere Tage mit weingeistigem Cyankalium, destillirte den Weingeist ab und behandelte den Rückstand mit heissem Wasser, der ein Oel ausschied, noch braun und mit einer fetten Säure (Margarinsäure, BECKER) verunreinigt, die aus der Lösung in kochendem Weingeist zuerst anschoss. Bei weiterem Verdunsten wurden gelbe Krystalle erhalten, die BECKER für Cyancetyl hielt. Diese Krystalle schmelzen ungleichmässig, ein Theil früher als der Rest, und erstarren undeutlich krystallisch. Sie lösen sich nicht in Wasser, leicht in Aether und heissem Weingeist und halten 77,2 bis 78,6 Proc. C, 13,1, bis 13,3 H und 5,4 N. Sie sind nach BECKER noch mit Margarinsäure verunreinigt (aber aus alkalischer Lösung erhalten, KR.) und liefern, wenn sie mit weingeistigem Kali gekocht werden, die Kalisalze mehrerer fetten Säuren, deren Trennung nicht vollständig gelang.

Aethylcetyläther.

$$C^{36}H^{36}O^2 = C^4H^5O,C^{32}H^{33}O.$$

G. BECKER. *Ann. Pharm.* 102, 219.

Man kocht Natriumalkoholat ($C^4H^5NaO^2$) mit Jodcetylafer und Weingeist, so lange sich noch Jodnatrium ausscheidet, entfernt die fremden Beimengungen durch Destillation und Waschen mit Wasser und lässt aus Weingeist krystallisiren.

Blättchen, die bei 20° schmelzen. — Löst sich leicht in Weingeist und Aether.

			Becker.
36 C	216	80,00	80,59
38 H	38	14,08	13,61
2 O	16	5,92	5,80
$C^4H^5O,C^{32}H^{33}O$	270	100,00	100,00

Essigcetylester.

$$C^{36}H^{36}O^4 = C^4H^3O^3,C^{32}H^{33}O.$$

G. Becker. *Ann. Pharm.* 102, 220.
Berthelot. *N. Ann. Chim. Phys.* 56, 71.

Essigsäure-Cetyläther. Éthal acetique.

Bildung und Darstellung. 1. Man behandelt Aethal mit Essigsäure und Vitriolöl oder Salzsäure, fällt mit Wasser, löst das abgeschiedene Oel in Aether und lässt verdunsten. Becker. — 2. Bei mehrstündigem Erhitzen von Aethal mit Essigsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 200° entsteht eine neutrale Verbindung, nicht trennbar vom überschüssigen Aethal, die durch Kalkhydrat bei 100° langsam in Aethal und Essigsäure zerlegt wird. Berthelot. Vergl. VII, 1264.

Oel, das in der Kälte krystallisch erstarrt und bei 18°5 wieder schmilzt. Becker. Unzersetzt flüchtig. Mischt sich mit *Aether*.

			Becker.
36 C	216	76,05	76,01
36 H	36	21,67	13,01
4 O	32	11,28	10,98
$C^4H^3O^3,C^{32}H^{33}O$	284	100,00	100,00

Palmitinvinester.

$$C^{36}H^{36}O^4 = C^4H^5O,C^{32}H^{31}O^3.$$

Fremy. *Ann. Pharm.* 36, 46.
H. Schwarz. *Ann. Pharm.* 60, 69.
Heintz. *A. a. O.* (VII, 1261).
Maskelyne. *J. pr. Chem.* 65, 287.
Berthelot. *N. Ann. Chim. Phys.* 41, 434 und 440.

Palmitinsäure Aether. Éther éthylpalmitique.

Bildung und Darstellung. 1. Durch Erhitzen von Palmitinsäure mit Weingeist und Vitriolöl oder Salzsäure. Fremy. Heintz. — 2. Durch Erhitzen von Weingeist mit überschüssiger Palmitinsäure auf 200 bis 250°. Berthelot. — 3. Durch 9-stündiges Erhitzen von Aether mit Palmitinsäure auf 360°. Berthelot.

Eigenschaften. Schöne Säulen, Fremy, krystallisirt aus verdünntem Weingeist bei 5 bis 10° in langen, flachen Nadeln. Heintz.

Hart und brüchig. MASKELYNE. Schmilzt bei 21° FREMY, 21°5 bis 22° BERTHELOT, 24°2 HEINTZ, 25° MASKELYNE, und erstarrt zur blättrig-krystallischen Masse, HEINTZ, bei 18° BERTHELOT, 21° SCHWARZ. Unverändert destillirbar. MASKELYNE. Riecht schwach ätherartig. Wird durch verdünnte *Salpetersäure* nicht angegriffen.

			FREMY.	SCHWARZ.	HEINTZ.	MASKELYNE.
36 C	216	76,06	75,39	75,42	75,98	75,87
36 H	36	12,68	12,53	12,66	12,69	12,82
4 O	32	11,26	12,08	11,92	11,33	11,31
$C^4H^5O,C^{32}H^{31}O^3$	284	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Margarinvinester wurde von LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* 65, 297), VARRENTRAPP (*Ann. Pharm.* 35, 65), BROMEIS (*Ann. Pharm.* 42, 53), ANDERSON (*Ann. Pharm.* 63, 377) und HANHART (*Compt. rend.* 47, 230) untersucht. Er schmilzt bei 22°, VARRENTRAPP, HANHART, 21°5. BROMEIS.

Monopalmitin.

$$C^{38}H^{38}O^8 = C^6H^7O^5,C^{32}H^{31}O^3.$$

BERTHELOT. *N. Ann. Chim. Phys.* 41, 238; *Chim. organ.* 2, 75.

Bildung und Darstellung. VII, 1275. — In ähnlicher Weise, indem man gleiche Theile Margarinsäure und Glycerin 21 Stunden auf 200°, oder 106 Stunden auf 100° erhitzt, wird das *Monomargarin* BERTHELOT's erhalten, das sich vom Monopalmitin kaum unterscheidet.

Eigenschaften. Weisse Nadeln oder kurze mikroskopische Säulen, die nach dem Trocknen im Vacuum bei 61° schmelzen und bei 45° erstarren. Sie zeigen dabei die Eigenthümlichkeiten des Tristearins, die auch besonders stark beim Monomargarin hervortreten. Geschmolzen und wieder erstarrt schmelzen sie bei 58°.

			BERTHELOT. a.	BERTHELOT. b.
38 C	228	69,09	67,8	69,50
38 H	38	11,52	11,8	11,75
8 O	64	19,39	20,4	18,75
$C^6H^7O^5,C^{32}H^{31}O^3$	330	100,00	100,0	100,00

b. ist BERTHELOT's Monomargarin.

Dipalmitin.

$$C^{70}H^{70}O^{12} = C^6H^8O^6,2C^{32}H^{31}O^3.$$

BERTHELOT. *N. Ann. Chim. Phys.* 41, 240; *Chim. organ.* 2, 76.

Bildung und Darstellung. VII, 1275.

Mikroskopische, dünne Tafeln und Nadeln, bei 59° schmelzend, bei 51° wachsartig erstarrend.

			BERTHELOT.
70 C	420	71,67	70,4
70 H	70	11,94	12,0
12 O	96	16,39	17,6
$C^6H^8O^6,2C^{32}H^{31}O^3$	586	100,00	100,00

Tripalmitin.

$$C^{102}H^{98}O^{12} = C^6H^5O^3,3C^{32}H^{31}O^3.$$

Pelouze u. Boudet. *Compt. rend.* 7, 665; *Ann. Chim. Phys.* 69, 46; *Ann. Pharm.* 29, 42.
Stenhouse. *Ann. Pharm.* 36, 50.
Bromeis. *Ann. Pharm.* 42, 48.
Sthamer. *Ann. Pharm.* 43, 335.
Iljenko u. Laskowsky. *Ann. Pharm.* 55, 87.
v. Borck. *J. pr. Chem.* 49, 395; *Chem. Gaz.* 1850, 309; *Pharm. Centr.* 1850, 555.
Duffy. *J. pr. Chem.* 57, 346.
Berthelot. *N. Ann. Chim. Phys.* 41, 240; *Chim. organ.* 2, 76.
Maskelyne. *J. pr. Chem.* 65, 291.

Chevreul unterschied dasjenige Fett, welches beim Verseifen Margarinsäure liefert, als *Margarin*, ohne dass er es völlig zu isoliren vermochte. Die später von Pelouze u. Boudet und Anderen bald als Margarin, bald als *Palmitin* (von Borck als *Stillistearin*) beschriebenen Producte sind wesentlich als Tripalmitin zu betrachten, dessen Zusammensetzung aber erst durch Berthelot festgestellt wurde.

Vorkommen. In den Fetten, welche beim Verseifen Palmitinsäure (VII,1267) und Glycerin liefern. Vergl. VII,1299. — *Bildung.* VII,1275.

Darstellung. 1. Man erhitzt 1 Th. Monopalmitin mit 8 bis 10 Th. Palmitinsäure 8 Stunden auf 250 bis 270° und reinigt das Product mit Aether und Kalk nach VII,1276. Berthelot. Bei gleicher Behandlung von Monomargarin mit Margarinsäure wird Berthelot's *Trimargarin* erhalten.

2. *Aus Palmöl.* Man presst Palmöl zur Abscheidung des flüssigen Antheils stark zwischen Leinwand, behandelt den Rückstand 6 bis 7 Mal mit kochendem Weingeist, wodurch freie Palmitinsäure und Oelsäure entfernt werden und Palmitin zurückbleibt. Dieses wird 6 bis 7 Mal aus Aether umkrystallisirt. Stenhouse. Aus rohem Palmöl kann durch Umkrystallisiren kein farbloses Palmitin erhalten werden, aber beim Liegen an der Luft erfolgt die Entfärbung leicht. Schwarz. (*Ann. Pharm.* 60, 72.) — 3. *Aus dem Talg von Stillingia sebifera.* Man vermischt den geschmolzenen Talg mit Aetherweingeist, presst stark, wiederholt diese Operation mit dem Presskuchen mehrmals, lässt aus Aetherweingeist anschiessen und krystallisirt aus diesem, dann aus Aether so oft um, als sich der Schmelzpunct noch erhöht. Maskelyne. v. Borck. Aus dem Wachs von *Myrica cerifera* (s. unten) wird durch Auskochen mit Weingeist und Umkrystallisiren des Ungelösten aus heissem Aether mit Hülfe von Thierkohle Palmitin erhalten. Moore.

Wird geschälter Limburger Käs mit Weingeist von 0,825 spec. Gew. ausgekocht und das beim Erkalten und Abdestilliren des Weingeists sich ausscheidende Fett wiederholt aus heissem Aether unkrystallisirt, so schiessen weisse, hanfkorngrosse Flocken an, aus mikroskopischen, seidenglänzenden Nadeln gebildet, von 53° Schmelzpunct und bei 41° zum durchscheinenden Fett mit glatter Oberfläche erstarrend. Diese sind nach Iljenko und Laskowsky Margarin; sie halten 75,51 Proc. C, 12,25 H und liefern beim Verseifen eine Säure von 60 bis 61° Schmelzpunct, die bei 57 bis 58° zur wachsartigen Masse erstarrt.

Eigenschaften. Neutrales Fett von 61° Schmelzpunct, bei 46° zum Wachs ertarrend. Berthelot. Kleine, perlglänzende Krystalle.

Maskelyne. Zeigt beim Schmelzen die Eigenthümlichkeiten des Tristearins (vergl. bei diesem), indem es bei 46° zum ersten Male schmilzt, bei weiterem Erhitzen wieder erstarrt, dann vorübergehend bei 61°7 und dauernd bei 62°8 schmilzt. Duffy. Es schmilzt vorübergehend bei 50°5, dauernd bei 66°5. Maskelyne. Der Schmelzpunct liegt bei 48°, Stenhouse, Bromeis, 60°, v. Borck, der Erstarrungspunct bei 45°5 Duffy, 49° Chevreul, Maskelyne, 50° Pelouze u. Boudet; Trimargarin schmilzt bei 60°; erstarrt bei 52°. Berthelot. — Erstarrt zur wachsartigen, durchscheinenden, harten und brüchigen Masse. Stenhouse. Maskelyne.

			Stenhouse.	v. Borck.	Berthelot. a.	Berthelot. b.	Maskelyne.
102 C	612	75,92	75,68	75,41	74,9	73,8	76,12
98 H	98	12,16	12,18	12,13	12,4	12,0	12,10
12 O	96	11,92	12,24	12,46	12,7	14,2	11,78
$C^6H^5O^3,3C^{32}H^{31}O^3$	806	100,00	100,00	100,00	100,0	100,0	100,00

a. ist Berthelot's Tripalmitin, b. sein Trimargarin. — Die aus der Seife geschiedene Säure schmolz bei Chevreul's Margarin aus Menschenfett bei 51°, bei Stenhouse's Tripalmitin und Pelouze u. Boudet's Margarin bei 60°. Auch das Palmitin von 60° Schmelzpunct ist noch unrein, da die abgeschiedene Säure erst nach dem Umkrystallisiren bei 62° schmilzt.

Liefert beim *Destilliren* Acroleïn. Stenhouse. — Weniger leicht als Oleïn durch Kalilauge verseifbar. Maskelyne. Vergl. bei Oleïn. — Wird durch *weingeistige Essigsäure* in 106 Stunden bei 100° zerlegt. Berthelot. Vergl. VII,1276.

Löst sich kaum in *Weingeist*, nur in kochendem absoluten etwas, aber leicht in *Aether*. Stenhouse. 100 Th. kochender Weingeist von 0,795 spec. Gew. lösen 21,5 Th. Margarin. Chevreul.

Buttercetylester.

$$C^{40}H^{40}O^4 = C^{32}H^{33}O,C^8H^7O^3.$$

Berthelot. *N. Ann. Chim. Phys.* 56, 71.

Éthal butyrique.

Erhitzt man Aethal mit Buttersäure im zugeschmolzenen Rohr 8 bis 10 Stunden auf 200°, so wird eine Verbindung beider Körper erhalten, von der überschüssigen Buttersäure durch Schütteln mit wässrigem kohlensauren Kali und Aether zu befreien. Der vom Aether aufgenommene Buttercetylester kann vom überschüssigen Aethal nicht völlig getrennt werden, da er sich zu leicht in Weingeist löst.

Neutral, weit leichter schmelzbar als Aethal, beim Erhitzen kleiner Mengen unzersetzt flüchtig. — Wird durch Kalkhydrat bei 100° langsam zerlegt. — Mischt sich mit Aether nach allen Verhältnissen.

Bernsteincetylester.

$$C^{72}H^{70}O^8 = 2C^{32}H^{33}O,C^8H^4O^6.$$

Tüttscheff. *Socoloff's* u. *Engelhardt's* (russisches) *J. f. Chem.* 3, 44 und 337; *Chim. pure* 2, 463; *Krit. Zeitsch.* 4, 59; *Lieb. Kopp* 1860, 405.

Succinate de Cetyle. Bernsteinsaures Cetyl.

Erhitzt man ein Gemenge von 1 At. Bernsteinsäure mit 2 At. Aethal 15 Stunden im Luftbade, so entsteht eine gleichförmige Masse, die man durch Waschen mit wässrigem kohlensauren Natron und wiederholtes Umkrystallisiren aus warmem Aetherweingeist reinigt.

Feine, weisse Blättchen, die bei 58° schmelzen. — Schwärzt sich mit Vitriolöl. Wird durch Kali in Aethal und Bernsteinsäure zerlegt.

Löst sich wenig in *Weingeist*, leichter in *Aether*.

Amylcetyläther.

$$C^{42}H^{44}O^{2} = C^{10}H^{11}O,C^{32}H^{33}O.$$

G. Becker. *Ann. Pharm.* 102, 220.

Wird unter Anwendung von Natriumamylat, Jodcetylafer und Fuselöl wie Aethylcetyläther erhalten und gleicht diesem. Schmilzt bei 30°.

			Becker.
42 C	252	80,77	79,65
44 H	44	14,10	13,84
2 O	16	5,13	6,51
$C^{10}H^{11}O,C^{32}H^{33}O$	312	100,00	100,00

Palmitinmylester.

$$C^{42}H^{42}O^{4} = C^{10}H^{11}O,C^{32}H^{31}O^{3}.$$

Duffy. *J. pr. Chem.* 58, 363; *Lieb. Kopp* 1852, 514.
Berthelot. *N. Ann. Chim. Phys.* 41, 440.

Palmitinsaures Amyloxyd. Éther amylpalmitique.

Bildung und Darstellung. 1. Man erhitzt Mylalkahol mit überschüssiger Palmitinsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 200 bis 250° und trennt den gebildeten Ester von der unverbundenen Säure mit Aether und Kalk, wie beim Palmitin (VII,1276). Berthelot. Unverbundenen Alkohol scheidet man durch Auflösen in Weingeist, der wenig Ester löst. Hanhart. — 2. Kocht man eine Lösung von 3 At. Natrium in Mylalkohol mit 1 At. Tripalmitin ($C^{6}H^{5}O^{3},3C^{32}H^{31}O^{3}$), versetzt mit in Fuselöl gelöstem Chlorcalcium, verjagt den Mylalkohol durch Erhitzen und zieht den Rückstand mit Aether aus, so nimmt dieser Palmitinmylester auf. Duffy.

Wachsartige Masse von 9° Berthelot, 13°5 Duffy, Schmelzpunct. — *Margarinmylester* schmilzt bei 14°, erstarrt bei 11° und hält 77,43 Proc. C, 13,13 H, 9,44 O. Hanhart (*Compt. rend.* 47, 230).

			Duffy.
42 C	252	77,30	78,60
42 H	42	12,88	12,91
4 O	32	9,82	8,49
$C^{10}H^{11}O,C^{32}H^{31}O^{3}$	326	100,00	100,00

Die weingeistige Lösung erstarrt in der Kälte zur Gallerte ohne Krystalle abzuscheiden. Duffy.

Bipalmitinmannitanester.

$C^{76}H^{72}O^{14} = C^{12}H^{10}O^{8},2C^{32}H^{31}O^{3}$.

BERTHELOT. *N. Ann. Chim. Phys.* 47, 323; *Chim. organ.* 2, 190; *Lieb. Kopp* 1856, 659.

Mannite monopalmitique. Vergl. VII, 790.

Man erhitzt Palmitinsäure mit Mannit im zugeschmolzenen Rohr 15 bis 20 Stunden auf 120°, schmelzt die beim Erkalten erstarrte aufschwimmende Fettschicht im Wasserbade, vermischt sie mit wenig Aether und überschüssigem gelöschtem Kalk, erhitzt 10 Minuten auf 100° und zieht mit Aether aus. Der durch Verdunsten der ätherischen Lösung gewonnene Mannitanester ist, falls er Lackmus röthet, nochmals mit Kalk und Aether zu behandeln.

Dem Palmitin gleichende, feste, neutrale, weisse Masse, die aus Aether in mikroskopischen Krystallen anschiesst. Zum Wachs schmelzbar.

			BERTHELOT.
76 C	456	71,25	71,6
72 H	72	11,25	11,3
14 O	112	17,50	17,1
$C^{12}H^{10}O^{8},2C^{32}H^{31}O^{3}$	640	100,00	100,00

Verdampft beim *Erhitzen* auf Platinblech fast ganz unzersetzt, erst gegen Ende verkohlt und verbrennt der Rest. — Wird durch *Wasser* bei 240° in einigen Stunden in Mannitan und Palmitinsäure zerlegt. — Löst sich nicht in *Wasser*, aber in *Aether*.

Benzoecetylester.

$C^{46}H^{38}O^{4} = C^{32}H^{33}O,C^{14}H^{5}O^{3}$.

G. BECKER. *Ann. Pharm.* 102, 221.
BERTHELOT. *N. Ann. Chim. Phys.* 56, 71.

Benzoesäure-Cetyläther. Éthal benzoïque.

Bildung und Darstellung. 1. Man erwärmt ein Gemenge von Chlorbenzoyl und Aethal nach gleichen Atomen bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung, löst die Masse in Aether und fällt mit Weingeist. BECKER. — 2. Man erhitzt Aethal mit Benzoesäure 8 bis 10 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 200°, zerreibt den Inhalt des Rohrs innig mit wässrigem kohlensauren Kali, schüttelt mit Aether, nöthigenfalls unter Zusatz von etwas Aetzkali, bis eine Probe des Aethers an Wasser keine Säure mehr abgibt, decanthirt, filtrirt, entfärbt die ätherische Lösung mit Thierkohle und verdunstet sie. Man entzieht dem Rückstande durch vorsichtiges und nicht zu oft wiederholtes Auskochen mit Weingeist unverbundenes Aethal und lässt die benzoesaure Verbindung aus Aether krystallisiren. BERTHELOT.

Krystallische Schuppen, bei 30° schmelzend. Neutral.

			BECKER.	BERTHELOT.
46 C	276	79,74	78,91	80,1
38 H	38	10,98	11,58	11,0
4 O	32	9,28	9,51	8,9
$C^{32}H^{33}O,C^{14}H^{5}O^{3}$	346	100,00	100,00	100,00

Wird durch *Kalkhydrat* bei 100° langsam zerlegt. BERTHELOT. — Löst sich leicht in *Aether*, schwierig in *Weingeist*.

Margarincaprylester.

$$?C^{50}H^{50}O^{4} = C^{16}H^{17}O,C^{34}H^{33}O^{3}.$$

HANHART. *Compt. rend.* 47,230; *J. pr. Chem.* 77,5.

Wird durch Erhitzen von Margarinsäure mit Caprylalkohol (VI, 543) auf 200° erhalten. Man reinigt das Product von überschüssiger Säure mit Aether und Kalk wie beim Palmitin (VII,1276) und entfernt unverbundenen Caprylalkohol durch Behandeln mit Weingeist, der wenig Ester löst.

Farblos, geruchlos, geschmacklos. Schmilzt, vielleicht nicht rein, bei + 8°5. HANHART. Ist wohl als ein Gemenge von Palmitin- und Stearinoenanthylester anzusehen. KR.

Palmiton.

$$C^{62}H^{62}O^{2} = C^{30}H^{32}O^{2},C^{32}H^{30}.$$

PIRIA. *Compt. rend.* 34, 140; *N. Ann. Chim. Phys.* 34, 281; *Ann. Pharm.* 82, 249; *J. pr. Chem.* 55, 322.
MASKELYNE. *Chem. Soc. Qu. J.* 8, 1; *J. pr. Chem.* 55, 287.

Aethalon. Als *Margaron* von BUSSY entdeckt, aber wie es scheint nur mit Stearon gemengt erhalten. Vergl. bei diesem.

Man destillirt Palmitinsäure mit überschüssigem Kalkhydrat, PIRIA, oder mit ¼ ihres Gewichts an Aetzkalk, MASKELYNE, und reinigt das Product durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist.

Kleine, weisse, perlglänzende Schuppen oder Blättchen. Schmilzt bei 84°, erstarrt bei 80° zur sehr electrischen Masse. MASKELYNE.

			PIRIA. Mittel.	MASKELYNE. Mittel.
62 C	372	82,67	82,70	82,65
62 H	62	13,78	13,99	13,88
2 O	16	3,55	3,31	3,47
$C^{62}H^{62}O^{2}$	450	100,00	100,00	100,00

Wird weder durch *Salpetersäure* noch durch *Kalilauge*, aber durch *Salpeterschwefelsäure* angegriffen und geschwärzt. MASKELYNE. Verbindet sich nicht mit *2-fach-schwefligsauren Alkalien.* LIMPRICHT. (*Ann. Pharm.* 94, 246).

Löst sich um so leichter in *Weingeist*, je stärker er ist. PIRIA. Löst sich leicht in *Benzol.* MASKELYNE.

Palmitinamid.

$$C^{32}NH^{33}O^{2} = C^{32}AdH^{31},O^{2}.$$

H. CARLET. *Par. Soc. Bull.* (1859) 1, 75; Ausz. *Lieb. Kopp* 1859, 366.

Das von BOULLAY durch Einwirkung von Ammoniak auf Olivenöl erhaltene *Margamid* scheint zum Oleamid zu gehören.

Man erhitzt Palmitinvinester im zugeschmolzenen Rohr mit weingeistigem Ammoniak 20 bis 25 Tage im Kochsalzbade und reinigt durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist und wiederholtes Waschen mit kaltem Aether.

Schmilzt (oder erstarrt) bei 101°5. Wird durch Erhitzen mit weingeistigem Kali im zugeschmolzenen Rohr in Palmitinsäure (von 59°5 Erstarrungspunct) und Ammoniak zerlegt.

			H. Carlet.
32 C	192	75,29	75,26
N	14	5,49	5,17
33 H	33	12,90	13,52
2 O	16	6,32	5,05
$C^{32}NH^{33}O^2$	255	100,00	100,00

Tricetylamin.

$C^{96}NH^{99} = 3C^{32}H^{33},N.$

Fridau. *Ann. Pharm.* 83, 25.

Bildung und Darstellung. Jodcetylafer wird durch wässriges Ammoniak oder durch Einleiten von Ammoniakgas in seine weingeistige oder ätherische Lösung nicht verändert, aber bei 150° bis 180° mit Ammoniakgas in Berührung, scheidet er Jodammonium aus und wird durch mehrstündiges Ueberleiten in Tricetylamin verwandelt. Reinigung durch Umschmelzen mit Wasser und Krystallisiren aus kochendem Weingeist. $3C^{32}H^{33}J + 4NH^3 = C^{96}NH^{99} + 3NH^4J$.

Feine weisse Nadeln, in Masse nach dem Trocknen schwach gelblich. Schmilzt bei 39°, erstarrt bei 33° langsam zur krystallischen Masse.

			Fridau.
96 C	576	83,60	83,49
99 H	99	14,37	14,49
N	14	2,03	
$C^{96}NH^{99}$	689	100,00	

Tricetylamin verbindet sich mit den *Säuren*. Seine Salze sind durchaus unlöslich in Wasser, aus kochenden Weingeist und Aether krystallisirbar.

Salzsaures Tricetylamin. — Glänzende Nadeln, die auf kochendem Wasser als Oel schwimmen. Schmilzt schwieriger als Tricetylamin, aber löst sich leichter als dieses in kochendem Weingeist.

Chlorplatin-salzsaures Tricetylamin. — Weingeistiges Zweifach-Chlorplatin fällt aus weingeistigem salzsauren Tricetylamin isabellgelbes Pulver, das sich nicht in Wasser und wenig in Weingeist löst.

Ueber Vitriolöl.			Fridau. Mittel.
$C^{96}NH^{99},HCl$	712,5	80,76	
2Cl	71	8,05	
Pt	98,7	11,19	11,37
$C^{96}NH^{99},HCl,PtCl^2$	882,2	100,00	

Tricetylamin löst sich in kochendem *Weingeist* und *Aether*.

Cetylanilin.

$C^{44}NH^{39} = C^{12}NH^{4}(C^{32}H^{33}),H^{2}$.

FRIDAU. *Ann. Pharm.* 83, 31.

Cetylophenylamin.

Aus einem Gemenge von Jodcetylafer mit wenig überschüssigem Anilin scheiden sich nach einigen Tagen Krystalle von Hydriod-Anilin, leichter noch beim Erhitzen im Wasserbade. Man löst das Product in Aether, schüttelt mit Wasser, verwandelt in salzsaures Salz, zerlegt dieses durch Kalilauge und lässt die Base aus kochendem Weingeist krystallisiren. $C^{32}H^{33}J + 2C^{12}NH^{7} = C^{44}NH^{39} + C^{12}NH^{7},HJ$.

Schöne silberglänzende Schuppen, die bei 42° schmelzen, bei 28° krystallisch erstarren. Neutral gegen Pflanzenfarben.

			FRIDAU. Mittel.
44 C	264	83,28	83,29
39 H	39	12,30	12,42
N	14	4,42	
$C^{44}NH^{39}$	317	100,00	

Cetylanilin fällt die *Metallsalze* nicht. — Es bildet mit *Jodcetylafer* Bicetylanilin.

Löst sich nicht in *Wasser*. Die *Salze* sind unlöslich in Wasser, krystallisirbar, sie werden aus ihren weingeistigen Lösungen durch Wasser in Flocken gefällt.

Salzsaures und salpetersaures Cetylanilin bilden glänzende weisse Nadeln, die Lösung des letzteren Salzes schwärzt sich beim Erwärmen.

Chlorplatin-salzsaures Cetylanilin. — Aus dem klaren Gemisch von weingeistigem Zweifach-Chlorplatin und weingeistigem salzsauren Cetylanilin fällt Wasser röthlich-gelbe Krystallflocken.

			FRIDAU.
$C^{44}NH^{39},HCl$	353,5	67,57	
2Cl	71	13,57	
Pt	98,7	18,86	19,00
$C^{44}NH^{39},HCl,PtCl^{2}$	523,2	100,00	

Cetylanilin löst sich in *Weingeist* und *Aether*.

Bicetylanilin.

$C^{76}NH^{71} = C^{12}NH^{3}2(C^{32}H^{33}),H^{2}$.

FRIDAU. *Ann. Pharm.* 83, 81.

Bicetylophenylamin.

Ein Gemenge von Cetylanilin und Jodcetylafer nach gleichen Atomen schmilzt beim Erwärmen leicht zusammen und erstarrt bei etwa 110° zu Hydriod-Bicetylanilin. Man reinigt das gefärbte Product durch (Waschen mit?) heissen Weingeist, zerlegt es durch kochendes weingeistiges Kali, kocht die ausgeschiedene Base mit Weingeist aus, verwandelt sie in salzsaures Salz und krystallisirt dieses aus heissem Weingeist um, wobei es indess theilweis zersetzt wird.

Die aus dem salzsaurem Salz nur schwierig abscheidbare Basis ist dem Cetylanilin ähnlich, aber leichter schmelzbar und sehr langsam erstarrend. Sie löst sich schwierig in kochendem Weingeist und krystallisirt daraus in Krystallrosen.

Aus salzsaurem Bicetylanilin fällt Zweifach-Chlorplatin weisslichen Niederschlag, aus Aether um zu krystallisiren. Dieser schwärzt sich beim Auflösen in heissem Weingeist.

			FRIDAU.
76 C	456	61,03	61,78
72 H	72	9,64	9,59
N	14	1,87	
3 Cl	106,5	14,25	
Pt	98,7	13,21	13,59
$C^{76}NH^{71},HCl,PtCl^2$	747,2	100,00	

Anhang zu den Verbindungen der Cetenreihe.

In der Natur vorkommende feste Fette.

1. *Fette von Bassiaarten.* — Die Butter von *Bassia latifolia* (VIII,64) ist gelblich, wird am Lichte farblos, von Butterhärte und 0,958 spec. Gew. Erweicht bei 24°, schmilzt bei 27 bis 29°. Löst sich kaum in Weingeist von 0,84 spec. Gew., etwas in absoluten Weingeist und leicht in Aether. Liefert beim Verseifen Glycerin, Stearinsäure (HARDWICK's Bassiasäure), Oelsäure und eine 3. Säure von 55 bis 56° Schmelzpunct (74,53 Proc. C, 12,65 H), wohl ein Gemenge. HARDWICK (*Quart. J. Chem. Soc.* 2, 231; *Ann. Pharm.* 72, 268). Letztere Säure ist nach HEINTZ Palmitinsäure mit 10 bis 20 Proc. Myristinsäure. — Die *Galam-* oder *Bamboucbutter*, nach Einigen von *Elaïs guinensis*, nach Anderen von einer Sapotee, vielleicht *Bassia longifolia* oder *butyracea* stammend, wird durch Auskochen der Früchte mit Wasser bereitet, ist fest, milde und schwach gewürzhaft schmeckend und vollständig verseifbar. VAUQUELIN (*J. Pharm.* 16, 53). Sie ist schmutzig rothweiss, durchscheinend, von Schmalzhärte, schwachem Geruch und deutlichem Cacaogeschmack. Nach dem Schmelzen wird sie bei 29° undurchsichtig und dickflüssig, bei 21¹/₄° ganz fest. Löst sich kaum in kaltem Weingeist von 0,818 spec. Gew., erst in mehr als 40 Th. kochendem, sich beim Erkalten fast ganz ausscheidend. Löst sich leicht in kaltem Aether bis auf einen Theil, der sich erst beim Erhitzen löst, beim Erkalten wieder niederfällt. Aus der Lösung in kochendem Essigvinester schiesst beim Erkalten das Meiste an, erst über 26° schmelzend. GUIBOURT (*J. Chim. méd.* 1, 175; *Mag. Pharm.* 13, 136). Löst sich völlig in kochendem Terpentinöl. Scheint freies Glycerin zu halten. — Vielleicht mit der Vorigen einerlei ist die *Illipe-*, oder *Mahvahbutter*, ebenfalls von einer Bassiaart, die bei etwa 25° schmilzt, zur grüngelben, körnigen Masse bei 22° gesteht. Sie hält Stearin, O. HENRY (*J. Pharm.* 21, 503; *Ann. Pharm.* 18, 96), und Oleïn. PELOUZE u. BOUDET (*Ann. Pharm.* 29, 43). — Die *Sheabutter* aus Westafrica scheint hierher zu gehören; sie ist grünlichweiss, erweicht bei 35°, schmilzt bei 43°. Sie löst sich in kochendem Weingeist grösstentheils und krystallisirt beim Erkalten, löst sich in Aether, daraus ebenfalls krystallisirend, und liefert beim Verseifen und Zerlegen der Seife eine in perlglänzenden Schuppen anschiessende Säure von 61°1 Schmelzpunct, deren Silbersalz 54,71 Proc. C, 8,98 H, 27,83 Ag und 8,48 O hält. THOMSON u. WOOD (*Phil. Mag.* 34, 350; *J. pr. Chem.* 47, 237). H. L. BUFF (*Briefl. Mitth.*) erhielt aus Sheabutter Stearinsäure von 69°2 Schmelzp. und Oelsäure, keine Palmitinsäure.

2. *Behenöl.* — Von den Samen der *Moringa oleifera* (VIII,12). Blass gelbweiss, von 0,912 spec. Gew., im Sommer bei 25° flüssig, bei 15° dickflüssig, im Winter fest. Geruchlos, neutral, wird an der Luft selbst bei höherer Tem-

peratur sehr langsam ranzig. Schmeckt angenehm süss und ganz milde, nach Anderen scharf und bitter. Verseift erst bei langem Kochen mit Kalilauge vollständig, liefert dabei Oelsäure, Margarinsäure, MULDER's Behensäure ($C^{44}H^{44}O^4$) und eine bei 83° schmelzende Säure. MULDER u. VÖLCKER (*J. pr. Chem.* 39, 351). Vergl. bei den Verb. mit 44 At. C. — Von diesem verschieden ist WALTER's Behenöl von *Moringa aptera*, welches beim Verseifen Stearin-, Margarin-, Behensäure (VII,1282) und Moringasäure (vergl. bei Oelsäure) liefert. WALTER (*Compt. rend.* 22,1143; *Ann. Pharm.* 60, 271).

3. *Fette der Blattläuse.* — Von *Aphis rosae* oder *A. sambuci.* Wird durch kochenden Weingeist ausgezogen und durch Umkrystallisiren gereinigt, wobei es sich als seidenglänzende, gallertartige Masse ausscheidet. — Schmilzt bei 27 bis 30° zu einer gelblichbraunen Masse, nur langsam gestehend. Geschmacklos, geruchlos, neutral. Verflüchtigt sich im Glasrohr bis auf eine Spur Kohle mit lackmusröthenden Dämpfen. — Bildet mit heisser conc. Salpetersäure einen Teig, schmilzt dann unter Entwicklung von Salpetergas und verwandelt sich in eine weisse Materie, der durch Schwefelsäure zu erhaltenden ähnlich, in kalter Kalilauge zum Theil löslich. — Löst sich ohne Färbung in kaltem Vitriolöl, die Lösung färbt sich in 12 bis 16 Stunden rosa, in 24 Stunden dunkler roth unter Absatz von Gallerte; Wasser macht die Farbe verschwinden und fällt eine weisse, lackmusröthende Masse, schwieriger schmelzbar als das unveränderte Fett und beim Erkalten in Nadeln anschiessend. Die abfiltrirte Säure hält organische Substanz gelöst. — Das Fett löst sich in Weingeist, mehr noch in Aether und krystallisirt aus ersterem in Nadeln, aus Aether in Körnchen. BARRUEL (*J. Chim. méd.* 7, 486).

4. *Bogbutter.* — Ein Fett unbekannter Herkunft, das sich in Tönnchen bewahrt, in den Torfmooren Irlands findet. — Sehr leicht, weisslich, von schwachen Geruch. Schmilzt bei 45°, BRAZIER, nach dem Umkrystallisiren bei 51° LUCK, 52°,7 BRAZIER. Löst sich in Weingeist bis auf Beimengungen. Reagirt sauer, hält 73,84 Proc. C, 12,43 H, liefert beim Erhitzen wenig Acroleïn. LUCK. Die aus der Seife geschiedene Säure schmilzt bei 54°, bei 51° unkrystallisch erstarrend, aber ist nicht rein. Ihrem Bleisalz entzieht Aether Kohlenwasserstoff und Spuren lösliches Bleisalz, der Rückstand liefert beim Zerlegen Säure ($C^{33}H^{33}O^4$ nach LUCK) mit 75,05 Proc. C, 12,56 H; Barytsalz mit 59,65 Proc. C, 9,62 H, 7,72 O und 23,01 BaO; Silbersalz mit 53,45 Proc. C, 8,61 H, 6,68 O und 31,26 AgO. LUCK (*Ann. Pharm.* 54, 125). Also wohl Palmitinsäure, der Schmelzpunct der reinen Säure ist nicht angegeben. KR. — BRAZIER erhielt eine Säure von 53° Schmelzpunct, aus Weingeist in Körnern, aus Aether in weissen seidenglänzenden Krystallen anschiessend, von der Formel der Palmitinsäure, seine *Butyrolimnosäure.* BRAZIER (*Chem. Gaz.* 1852, 375; *Lieb. Kopp* 1852, 520). Vergl. auch HEINTZ (*Pogg.* 92, 600).

5. *Talg von Brindonia indica.* — Lässt sich den getrockneten Samen nicht durch Pressen, wenn sie nicht vorher durch Wasserdampf erweicht sind, aber durch Lösungsmittel entziehen. — Fast weiss, bei 40° schmelzbar, löst sich wenig in heissem Weingeist, nicht in kaltem. Verseifbar. Hält Oleïn und Tristearin, welches letztere sich durch Umkrystallisiren und Pressen aus dem Talg rein darstellen lässt. BOUIS u. PIMENTEL (*Compt. rend.* 44, 1355; *J. pr. Chem.* 73, 176).

6. *Butter.* — Die (nach V, 248) gereinigte und geschmolzene Kuhbutter erstarrt bei 26°5 und erwärmt sich dabei auf 32°, bei 17° scheidet sich der ölige Theil vom körnig krystallisirenden Talg. CHEVREUL. Sie hält Glyceride von Buttersäure, Capronsäure, (Caprylsäure, LERCH), Caprinsäure, Margarinsäure, Stearinsäure und Oelsäure, ein nicht saures, riechendes, gewürzhaftes Princip und oft wenig freigewordene Buttersäure, in welchem Falle sie Lackmus röthet. CHEVREUL (*Ann. Chim. Phys.* 22, 366). Die festen Säuren der Butter sind Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Arachinsäure. HEINTZ. Die Oelsäure der Butter ist gemeine Oelsäure, GOTTLIEB, HEINTZ, (gegen BROMEIS, *Ann. Pharm.* 42, 46), doch hält die Butter noch eine Oelsäure von kleinerem Atom-

gewicht. Heintz. Butter hält 2 Proc. Glyceride flüchtiger Säuren, 68 Proc. Margarin, 30 Proc. Oleïn. Gottlieb. — Sommerbutter hält mehr Oleïn, Winterbutter mehr Talgfett. Braconnot. Boussingault. (*N. Ann. Chim. Phys.* 8, 96). — Butter bildet bei 15 bis 20-tägigem Erhitzen mit 2 Maass conc. weingeistigem Ammoniak im Kochsalzbade und zugeschmolzenem Rohr eine feste Masse, die bei 30 bis 40° schmilzt, durch oft wiederholtes Umkrystallisiren auf 93°5 Schmelzpunct (oder Erstarrungspunct) gebracht werden kann und dann wie Palmitinamid zusammengesetzt ist (Mittel: 74,01 C, 12,97 H, 4,94 N), aber beim Zerlegen Säure von 52° Schmelzpunct liefert. Carlet (*Par. Soc. Bull.* 1, 76).

Butter aus Frauenmilch hat nach einer ungefähren Untersuchung dieselben Bestandtheile wie Kuhbutter. Chevreul (*Ann. Chim. Phys.* 23, 28; *Recherches* 397). — *Ziegenbutter* hält ausser Butter-, Capron- und vielleicht Caprinfett auch noch Hircinfett (V,246), daher der verschiedene Geruch der Milch. Chevreul. — *Butter der Schafe*, *Esel und Stuten* scheint mehr Oelfett zu enthalten, als die der Kühe und Ziegen, die Butter der Frauenmilch scheint bloss aus Oel zu bestehen. Braconnot.

7. *Cacaobutter*. — Aus den Kernen von *Theobroma Cacao* (VIII, 30). Weiss oder gelblichweiss, fast so fest wie Hammeltalg; spec. Gew. 0,8916 Brisson, 0,91 Brandis; schmilzt bei 29° Pelouze u. Boudet, 30° Stenhouse, über 30° Boussingault, 29°5 bis 30° und erstarrt bei 23°5, Specht u. Gössmann. Boussingault. Trübt sich nach dem Schmelzen bei 23°, wird bei 22° undurchsichtig und erhält bei 21°5 die Dicke erstarrten Olivenöls, worauf die Temperatur bei völligem Festwerden auf 24° steigt. Guibourt u. Henry (*J. Chim. méd.* 1, 238). Riecht schwach nach Cacao, schmeckt milde. — Löst sich in heissem Weingeist von 0,818 spec. Gew., doch bleibt beim Erkalten nur 1/2 Proc. gelöst; löst sich reichlich in Essigvinester und noch leichter schon in kaltem Aether. Guibourt (*J. Chim. méd.* 1, 177). — Hält 75,2 Proc. C, 11,9 H. Boussingault. (*Ann. Pharm.* 21, 20).

Beim Verseifen von Cacaobutter werden Glycerin, Oelsäure, Stearinsäure und wenig Palmitinsäure erhalten. Stenhouse. Specht u. Gössmann. Das aus der Seife geschiedene Säuregemisch schmilzt bei 51°. Stenhouse. — Der flüssige Theil der Cacaobutter hält Trockenfett; der feste ein bei 29° schmelzendes Fett, aus Oleïn und Stearin nach bestimmten Verhältnissen gebildet. Pelouze u. Boudet. Durch Umkrystallisiren von Cacaobutter aus Aether werden warzenförmige Krystalle erhalten, Mitscherlich's *Cacaostearin*. Wird dieses geschmolzen und erkältet, so beginnt bei 25° Krystallbildung, die reichliches bei 23°5 eintritt und dabei die Temperatur auf 31° steigen macht. Beim Verseifen liefert das Cacaostearin eine Fettsäure von 65° Schmelzpunct und Oelsäure. Ein zweites Fett der Cacaobutter schmilzt leichter, als die Butter selbst und liefert beim Verseifen eine feste und eine flüssige fette Säure. A. Mitscherlich (*Lieb. Kopp* 1859, 594).

8. *Cantharidenfett*. — Das durch Aether ausgezogene Fett ist butterartig, etwas körnig, grün, reagirt sauer und riecht nach Canthariden. Schmilzt bei 34°, erstarrt bei 32°. Liefert beim Verseifen eine Spur flüchtiger Säure, Palmitinsäure, Oelsäure und wenig Stearinsäure. Diese sind nach Gössmann als saure Glyceride vorhanden. Gössmann (*Ann. Pharm.* 86, 317; 89, 123).

9. *Carapaöl*. — Aus dem Samen von *Carapa guianensis*. Farblos, dickflüssig, fast fest. Richard. In der Sonnenwärme ausgepresst, wird es bei 4° fest, schmilzt bei 10°. Boullay. Schmeckt sehr bitter. Wird an der Luft gelblich, ranzig und butterdick. Wurmwidrig. H. Richard (*J. Chim. méd.* 6, 38; *Br. Arch.* 34, 146). Lässt sich durch oft wiederholtes Auskochen mit Wasser oder durch heisse Essigsäure vom Bitterstoff befreien. Boullay (*J. Pharm.* 7, 293). Löst sich wenig in Weingeist, leicht in Aether. Cadet (*J. Pharm.* 5, 49).

10. *Chinesischer oder vegetabilischer Talg*. — Aus den Beeren von *Stillingia sebifera* (VIII,24), die in der Schale ein talgartiges, im Kern ein flüssiges Fett halten. Scheint in verschiedenen Sorten vorzukommen. a. Grünlich weiss, von

44°4 Schmelzpunct, liefert beim Verseifen eine Säure, die nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist bei 61°7 weich wird, bei 67°8 schmilzt und im Silbersalz 27,95 Proc. Silber hält, wohl ein Gemenge von Palmitinsäure (Margarinsäure, THOMSON u. WOOD) und Stearinsäure. THOMSON u. WOOD (*Phil. Mag.* (3) 24, 350; *J. pr. Chem.* 47, 239).

b. Der käufliche Talg bildet eine leichte weisse Masse von 0,818 spec. Gew. bei 12°, geruchlos, geschmacklos. v. BORCK. Riecht schwach, wird beim Liegen braun. MASKELYNE. Schmelzpunct 37°, v. BORCK, MASKELYNE, erstarrt theilweis bei 32°, MASKELYNE, 30°, v. BORCK, und wird bei 22°, v. BORCK, 26°, MASKELYNE, hart. Frischer geschmolzener und wieder erkälteter Talg schmilzt bei 44°, Abpressen des leichter schmelzbaren Theils steigert den Schmelzpunct des Rückstands auf 49°. MASKELYNE. Der aus der Schale durch kochenden Weingeist ausgezogene schmilzt bei 40°, nach dem Umkrystallisiren bei 48°. v. BORCK. Löst sich vollständig in Terpenthinöl und Steinkohlentheeröl; theilweis und erst beim Kochen vollständig in Holzgeist, Aether und Weingeist oder in Gemengen dieser Flüssigkeiten. MASKELYNE. — Reagirt sauer durch Beimengung von Essigsäure oder Propionsäure; hält Oleïn und Palmitin, die aus letzteren ausgeschiedene Palmitinsäure ist es, die v. BORCK als Stillistearinsäure beschrieb. MASKELYNE (*Qu. J. Chem. Soc.* 8, 1; *J. pr. Chem.* 65, 287). v. BORCK (*J. pr. Chem.* 49, 395).

11. *Cochenillefett.* — Man zieht die Cochenille mit Aether aus, dampft ab, löst das zurückbleibende gelbe Fett in heissem absoluten Weingeist, erkältet und löst das hierbei sich Abscheidende noch 2 Mal in Weingeist, bis es die rothe Farbe verloren hat. — Weisse, durchscheinende Blättchen, bei 40° schmelzend, geruch- und geschmacklos. Verseift mit Alkalien; löst sich in Aether, erst in erhitztem Weingeist, nicht in kaltem. PELLETIER u. CAVENTOU (*Ann. Chim. Phys.* 8, 271). — Das Fett der polnischen Cochenille krystallisirt nach dem Erkalten wie Wallrath, LOWITZ (*Scher. Ann.* 4, 45); durch Ausziehen mit Aether erhalten ist es röthlichgelb, hart und spröde, von widrigem, thierischem Geruch. Es schmilzt bei 71°5, erstarrt theilweis bei 55°, vollständig bei 50° und bildet eine sehr harte, weisse und geruchlose Natronseife. Joss (*J. pr. Chem.* 1, 33). Es löst sich in weniger als seinem Gewichte erhitzten Weingeists zu einer beim Erkalten erstarrenden Flüssigkeit. KIRCHHOFF (*Scher. Ann.* 4, 44).

12. *Cocosnussöl. Cocosbutter.* — Aus der Nuss von *Cocos nucifera.* Das durch Auskochen mit Wasser bereitete ist weiss, von Schmalzconsistenz, zum dünnen Oele schmelzbar, das bei 16 bis 18° wieder erstarrt, und schmeckt nach Butter und Käs. Es löst sich in Weingeist von 0,818 spec. Gew. weniger als Palmöl, aber viel reichlicher als Galambutter. GUIBOURT (*J. Chim. méd.* 1, 178). — Durch kaltes Auspressen bereitet ist es grünweiss, bei 9° ziemlich fest, krystallisch, schmilzt bei 21°, völlig bei 31°, trübt sich bei 12° und liefert eine geruchlose, harte und weisse Natronseife. Joss (*J. pr. Chem.* 1, 33). Löst sich leicht in kaltem Aether. LECANU. Vergl. TROMMSDORFF (*A. Tr.* 24, 2, 54), BIZIO (*J. Pharm.* 19, 456), V, 84, VII, 512 unten und bei Azelaïnsäure. — Das Glycerin des Cocosnussöls ist vom gemeinen Oelsüss durchaus nicht verschieden. A. W. HOFMANN (*Ann. Pharm.* 115, 276).

13. *Fett von Cylicodaphne sebifera.* — Schmilzt bei 45°, hält 14 Proc. Oleïn. 85,2 Proc. Laurostearin. GORKOM (*Lieb. Kopp* 1860, 323).

14. *Dachsfett.* — Gelbweiss, riecht wie Gänseschmalz, bei gewöhnlicher Temperatur ölig mit einigen Körnern. Wird bei 9° salbenartig, weiss. Liefert schöne, weisse Natronseife. Joss. Hält flüchtige Säuren, wie es scheint Baldriansäure, Capron- und Caprylsäure. REDTENBACHER (*Ann. Pharm.* 59, 56).

15. *Fett des Dikabrotes.* — Aus den Mandeln von *Mangifera Gabonensis* (VIII, 19). Wird durch Kochen mit Wasser und Pressen erhalten. Der Cacaobutter ähnlich, schmilzt bei 30°, wenn es mit Aether ausgezogen wurde bei 33°5. Hält Laurinsäure (VII, 512) und Myristinsäure (VII, 1138), ohne Zweifel als Glyceride. OUDEMANS.

16. *Elephantenfett.* — Weiss oder gelblich, weich, im frischen Zustande fast geruchlos, bei 28° schmelzend; schmilzt nach Abscheidung des flüssigen Theils bei 47°8, nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Weingeist bei 50°. Hält 21,3 Proc. Margarin, 78,7 Proc. Oleïn. Das flüssige Fett löst sich wenig in Weingeist, leicht in Aether, es wird durch Untersalpetersäure nicht zu Elaïdinsäure und trocknet nicht aus. FILHOL u. JOLY (*Compt. rend.* 35, 393; *Lieb. Kopp* 1852, 519).

17. *Faunfett.* — Gelb, geruchlos, bei gewöhnlicher Temperatur griesig, bei 9° von Rindstalghärte. Ist bei 43° vollkommen flüssig. Liefert harte, weisse, geruchlose Seife. JOSS.

18. *Fuchsfett.* — Von Farbe und Härte des Gänsefetts, bei 9° des Schweineschmalzes. Fängt bei 27° zu schmelzen an, völlig flüssig bei 54°. JOSS.

19. *Gänseschmalz.* — Sehr blassgelb, schmilzt bei 24 bis 26°, riecht angenehm. Neutral. Hält neben Talgfett und Oelfett eine Spur in Wasser löslicher Materie. CHEVREUL. Hält Glyceride, von flüchtigen Säuren Capron- und Buttersäure, von festen Stearin-, Margarin- und Oelsäure. GOTTLIEB (*Ann. Pharm.* 57, 34). — Lässt sich durch Auspressen bei — 2° in 32 Proc. Talg von 44° Schmelzpunct und in 68 Proc. schwachgefärbtes Oel zerlegen. BRACONNOT. GUSSEROW (*Kastn. Arch.* 19, 71) schied es in 1/3 Talg und 2/3 Oel. Verseift man beide Fette und zerlegt die Seifen, so werden aus dem Talg Säuren von 47 bis 48°, aus dem Oel Säuren von 38 bis 39° Schmelzpunct erhalten; werden beide Säurengemenge in Bleisalze verwandelt, so entzieht Aether dem aus Talg erhaltenen Bleisalze 31 Proc., dem aus Oel erhaltenen 63,8 Proc. ölsaures Bleioxyd. GUSSEROW. Vergl. IV, 200.

20. *Hammeltalg.* — Weiss, anfangs geruchlos, nimmt an der Luft einen besonderen Geruch an. Neutral. CHEVREUL. Schmilzt bei 50°. ARZBÄCHER. Erstarrt bei 37°, wobei die Temperatur auf 39°, oder bei 40°, wobei sie auf 41° steigt. CHEVREUL. Hält vorwaltend Stearin, ausserdem Palmitin, wenig Oleïn und Hircinfett (V,246). CHEVREUL. HEINTZ. Hält nach LECANU (*Ann. Chim. Phys.* 55, 204) ausser Stearin ein besonderes Fett, das bei 47° schmilzt, beim Verseifen eine Säure von 66° Schmelzpunct liefert, viel leichter löslich in Aether als Stearin. Hält ausser Oelsäure eine flüssige Säure von kleinerem Atomgewicht, deren Barytsalz vom Aether zuerst aufgenommen wird. HEINTZ (*Pogg.* 87, 555). Aus der weingeistigen Lösung fällt Wasser den Hammeltalg, während eine saure, extractartige Materie gelöst bleibt. CHEVREUL. Löst sich in 44 Th. kochendem Weingeist von 0,821 spec. Gew., CHEVREUL, erst in mehr als 60 Th. (kaltem) Aether. LECANU. — Vergl. BRACONNOT (*Ann. Chim.* 93, 274), NICHOLSON (*Scher. J.* 1, 481). — Das *Markfett vom Hammel* zerfällt durch Auspressen bei — 2° in 26 Th. festen, zerreiblichen Talg von 51° Schmelzpunct und in 74 Th. Oel. BRACONNOT.

21. *Hasenfett.* — Honiggelb, riecht nach Leinölfirniss, bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssig, syrupartig und krümlich. Trocknet an der Luft aus. Fängt bei 26° zu schmelzen an. Verseift sich sehr schwer unter Abscheidung eines braunen Harzes, die Natronseife ist gelb, locker, hart und riecht wenig. JOSS. Hält flüchtige Säuren. REDTENBACHER.

22. *Hirschtalg.* — Er hält 2 Arten von Talg, die sich durch kochenden Weingeist trennen lassen. Der *ungelöste Talg* ist weiss, spröde, geruchlos, von mattem Bruch, 0,968 spec. Gew., wird bei 49° weich, fängt bei 49°5 zu schmelzen, bei 46°5 zu erstarren an. Beim Verseifen liefert er eine Säure von 35° Schmelzpunct. Er löst sich durchaus nicht in kochendem Weingeist von 0,88 spec. Gew., wenig in solchem von 0,83, beim Erkalten fast ganz niederfallend. Löst sich völlig in Aether, besonders in kochendem, und in erwärmtem Terpenthinöl. — Der *gelöste Talg* scheidet sich beim Erkalten der weingeistigen Lösung ab, während Oelfett gelöst bleibt. Er gleicht dem ersten. Spec. Gew. 0,97. Fängt bei 57° zu schmelzen an; die aus der Seife geschiedene Säure bei 53°5. Der Talg löst sich reichlicher in Weingeist. JOSS.

23. *Hundsfett*. — Bräunlichweiss, von der Dicke des Gänsefetts, riecht schwach. Fängt bei 22°5 zu schmelzen an. Die Natronseife ist weiss, hart und wird mit der Zeit grünweiss, sehr hart. Joss.

24. *Jaguarschmalz*. — Pomeranzengelb, gesteht bei 29°5, wobei etwas Oel übrig bleibt; riecht sehr unangenehm, noch deutlicher beim Verseifen. Röthet Lackmus nicht. Enthält ausser Oel und Talg gelbe, bittere, ölige Materie, die beim Fällen der weingeistigen Lösung mit Wasser gelöst bleibt, und wie es scheint etwas Essigsäure. Liefert beim Verseifen widrig schmeckendes Glycerin und bei 36° gestehende Säure. Löst sich in 46 Th. Weingeist von 0,821 spec. Gew. Chevreul.

25. *Japanisches Wachs*. — Wird von den Ostindischen Inseln und Japan, auch von den Westindischen Inseln und Brasilien eingeführt, vielleicht in verschiedenen Sorten. Stammt nach Fr. Nesenbeck (*Repert* 46, 283) von *Rhus succedanea* in Japan. Landerer (*Repert*. 44, 1) hielt es für Leichenwachs. — Grosse, runde, etwa 1 Zoll dicke Scheiben, auf einer Seite gewölbt und gefurcht; überzieht sich an der Luft mit einem weissen Hauch. Sthamer. Gelbweiss, riecht und schmeckt etwas ranzig, im Schlunde kratzend, weicher und fettiger als Wachs, aber leichter zerreiblich, kennbar, beim Kauen zum groben Pulver sich zertheilend. Spec. Gew. 0,98, Müller, Trommsdorff, 0,97 bei 19°. Oppermann. Reagirt sauer. Wird beim Erwärmen erst zähe, schmilzt bei 47°5, Trommsdorff, 45°, H. Müller, bei 42° und erstarrt bei 40°. Sthamer. Ostindisches schmilzt bei 50° und erstarrt bei 42°5, westindisches bei 49 und erstarrt bei 45°, ersteres hält 70,00 Proc. C, 12,07 H, letzteres 71,88 C, 12,03 H. Oppermann.

Es liefert bei der vollständig erfolgenden Verseifung Glycerin und eine harte, feste, zerreibliche Seife, deren Säure bei 60° schmilzt, Oppermann, und Palmitinsäure, frei von Oelsäure ist. Durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt hält es im Mittel 73,12 Proc. C, 11,85 H, Sthamer, und ist nach Berthelot (*N. Ann. Chim. Phys.* 41, 242) vielleicht als Dipalmitin (VII, 1292) zu betrachten. Brandes (*N. Br. Arch.* 27,288) verseifte mit weingeistigem Kali und hielt die entstandene Säure für Wachssäure von Hess. — Bei der trocknen Destillation von japanischem Wachs wird unter Entwicklung von Acrol ein dunkles Destillat von 49° Schmelzpunct erhalten, das an kochendes Wasser keine Sebacylsäure abtritt und durch Auflösen in Kalilauge, Aussalzen und Zerlegen der Seife, nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist Palmitinsäure liefert. — Bildet bei der Oxydation durch Salpetersäure Bernsteinsäure, keine anderen Säuren. Sthamer (*Ann. Pharm.* 43, 335). Wird durch Chlor leicht gebleicht, doch lässt sich das Chlor nicht ganz wieder entfernen. Trommsdorff (*J. pr. Chem.* 1, 151). Löst sich in 3 Th. kochendem Weingeist von 96 Proc., nicht in kaltem, die Lösung erstarrt beim Erkalten zur weissen feinkörnigen Masse, H. Müller (*Repert.* 44, 25); die Lösung in heissem Aether setzt Flocken ab. Oppermann (*Mag. Pharm.* 35, 57; *Ann. Chim. Phys.* 49, 240).

26. *Talg des Kaffees*. — Man zieht Kaffee mit Weingeist von 40° B. aus und erkältet die Lösung auf — 6°, wo sich ein Theil des Fettes absondert, während man den Rest durch Wasser fällt. Weiss, geruchlos, von Schmalzhärte, schmilzt bei 37°5, wird an der Luft ranzig. Seguin (*Ann. Chim.* 92, 13). Hält Palmitinsäure und eine Säure von der Formel $C^{24}H^{24}O^4$, leichter löslich als Palmitinsäure, aber vielleicht ein Gemenge. Rochleder (*Wien. Acad. Ber.* 24, 40).

27. *Kalbsfett*. — Weiss, weicher als Rindstalg, beim Anfühlen schmierig, riecht unangenehm scharf, Fängt bei 52° zu schmelzen an. Die Natronseife ist bräunlichgelb, ziemlich hart und fast geruchlos. Joss.

28. *Kameeltalg*. — Aus dem Höcker. Gelbweiss, weicher als Rindstalg, fängt bei 22°5 zu schmelzen an; die Natronseife ist bräunlichweiss, geruchlos und wird sehr hart. Joss.

29. *Kartoffelfett.* — Frische Kartoffeln halten im Mittel 0,078 Proc. durch Aether ausziehbares Fett, davon etwa die Hälfte in den Schalen, aber von anderer Beschaffenheit. — Man erhitzt den Saft zerriebener Kartoffeln, aus dem sich das Stärkmehl abgesetzt hat, zum Kochen, wo sich Eiweiss und Fett ausscheiden und zieht letzteres durch Aether aus. Geschälte Kartoffeln liefern so ein helleres festes, ungeschälte ein dunkles flüssiges Fett. — Verdunstet man die ätherische Lösung, so werden aus geschälten Kartoffeln erhalten: a. Weisse, feine, sternförmige Nadeln, die bei 270° sich bräunen, ohne zu schmelzen, nicht verseifbar, dem Korkwachs ähnlich und im Mittel 71,34 Proc. C, 10,08 H, 15,58 O haltend. Diese sind nach Eichhorn $C^{36}H^{30}O^{7}$.

b. Die Mutterlauge lässt beim Verdunsten gelbes, butterartiges Fett, ein Gemenge fetter Säuren, frei von Glyceriden und leicht löslich in wässrigem kohlensauren Natron. Dieses schmilzt bei 42°5, hält zwischen 70,5 und 75,8 Proc. wechselnde Mengen Kohle, 10,7 bis 11,7 H und ist an der Luft leicht veränderlich. Verseift, mit Salzsäure ausgeschieden und in wässrigem Weingeist gelöst, liefert es bei 52° schmelzbare Krystalle von fetten Säuren. Werden diese in Weingeist gelöst und mit wenig Bleizucker versetzt, so krystallisiren beim Erkalten feine Blättchen, aus denen eine Säure von 50° Schmelzpunct geschieden werden kann. Die Mutterlauge mit mehr Bleizucker versetzt, liefert das Bleisalz einer bei 58° schmelzenden Säure, zu wenig für weitere Untersuchung. — Die Säure von 50° Schmelzpunct, Eichhorn's Solanostearinsäure, ist schlecht krystallisirbar, hält im Silbersalz 51,05 Proc. C, 8,86 H, 6,98 O und 33,11 AgO, etwa der Formel $C^{30}H^{29}AgO^{4}$ entsprechend. Diese oder eine gleich zusammengesetzte Säure (73,79 Proc. C, 12,52 H und 74,63 C, 13,09 H) wird auch durch Destilliren von Kartoffelfett erhalten. Sie ist nach Heintz ein Gemenge von Palmitinsäure und Myristinsäure.

c. Ungeschälte Kartoffeln, in Scheiben geschnitten, bei 100° getrocknet, gepulvert und mit Weingeist erschöpft, liefern nach dem Verdunsten des Weingeists ein Extract, aus dem Aether braunes, syrupdickes Fett auszieht. Wird dieses in Kalilauge gelöst, mit Säure wieder ausgeschieden, in weingeistiger Lösung mit Ammoniak und salzsaurem Baryt versetzt, so fallen Barytsalze der obigen festen Fettsäuren nieder, während Eichhorn's *Solanoleïnsäure* gelöst bleibt und durch Verdunsten als dickflüssiges Barytsalz erhalten wird, aus dem weingeistige Salzsäure die noch braune Säure scheidet. Diese Solanoleïnsäure wird durch salpetrige Säure nicht in Elaïdinsäure verwandelt, auch fällt weingeistiger Bleizucker ihre weingeistige Lösung nicht oder nur theilweis. Sie findet sich auch in dem Fett geschälter Kartoffeln, doch in kleinerer Menge. Eichhorn (*Pogg.* 87, 227).

30. *Kockelskörnerfett.* — Aus den Samen von *Menispermum Cocculus* (VIII, 44). Weiss, geruchlos, von mildem Geschmack, 0,9 spec. Gew. Löst sich in 12 Th. kochendem, 25 Th. kaltem Weingeist, in $2^1/_5$ Th. Aether. Boullay (*Bull. Pharm.* 4, 21). — Das aus den entschälten Samen in der Wärme gepresste Fett schmilzt bei 22° theilweis, vollständig bei 25°5. Es löst sich kaum in kaltem, wenig in heissem Weingeist, leicht in Aether und krystallisirt daraus in warzenförmigen Krusten. Crowder (*Phil. Mag.* (4) 4, 21). — Hält Oelsäure und Stearinsäure, theilweis frei, theilweis als Glyceride. Francis (*Ann. Pharm.* 42, 255). Casaseca u. Lecanu fanden noch Margarinsäure, auch Crowder bemerkte eine leichter als Stearinsäure (bei 56°) schmelzbare Säure, vielleicht Palmitinsäure. — Entzieht man den Kockelskörnern durch 3- bis 4maliges Behandeln mit Weingeist Pikrotoxin und Farbstoff und zieht den Rückstand mit warmem Aether aus, so krystallisirt beim Erkalten und beim Abdestilliren des Aethers weisses Fett, das nach dem Umkrystallisiren aus kochendem absoluten Weingeist Francis' *Stearophanin* darstellt. Es schmilzt bei 35 bis 36°, erstarrt beim Erkalten mit wellenförmiger Oberfläche zur nicht zerreiblichen zähen, wachsartigen Masse, hält 75,9 Proc. C, 12,2 H und 11,9 O, löst sich wenig in Weingeist und leicht in warmem Aether. Es liefert beim Verseifen Stearinsäure, bei der trocknen Destillation Acrol, aber stimmt im Schmelzpunct nicht mit Tristearin überein.

31. *Leichenfett. Adipocire.* — Das Leichenfett eines vor 15 Jahren begrabenen Schweins war frei von Glycerin und Ammoniak, hielt Stearinsäure (von 79° Schmelzpunct!) Margarinsäure von 60° Schmelzpunct und Oelsäure. Gregory (*Ann. Pharm.* 61, 362). — Leichenfett von Schafen hielt nach 16 Jahren 94°2 Proc. feste Fettsäuren, etwas Oelsäure, eine Spur flüchtige Säure, weder Ammoniak noch Glycerin oder Cholesterin. — Das Fett von vor 6 und 15 Jahren begrabenen Männern hielt 97,3 und 97,8 Proc. Fettsäuren, unter diesen Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure. — Fett von einem fossilen Knochen von *Bison americanus* hielt die fetten Säuren des Talgs zu 86,31 Proc. mit 10,10 Proc. Kalk verbunden. Wetherill (*J. pr. Chem.* 68, 26; *Lieb. Kopp* 1855, 517). Vergl. auch VIII, 542. — Beim Destilliren von Theilen einer menschlichen Leiche, die 5 Jahre im Grabe gelegen hatte, mit wässriger Salzsäure von 1,14 spec. Gew. sahen Ludwig u. Kromayer (*N. Br. Arch.* 97, 275) feste, blättrige Krystalle von eckelhaftem Geruch übergehen. Diese hielten freie Stearinsäure, Palmitinsäure und ein braunes, stinkendes, schwefelhaltiges Oel, nicht verbindbar mit Basen. — Vergl. ferner Eimbke (*A. Gehl.* 4, 439), Chevreul (*Ann. Chim.* 95, 25), Landerer (*Repert.* 44, 1); H. Müller (*Repert.* 44, 24).

32. *Lorbeerfett.* — Durch Auskochen oder Auspressen der Lorbeeren. Gelbgrüne, körnige Butter oder dickes Oel von Gewürzgeruch und bitterem, gewürzhaftem Geschmack, die flüchtiges Oel (VII, 343), Lorbeercampher (VII, 520), Laurostearin (VII, 518), flüssiges grünes Fett und Harz hält. Löst sich völlig in Aether, theilweis in kaltem Weingeist. Bonastre (*J. Pharm.* 10, 30). Marsson (*Ann. Pharm.* 41, 329). Vergl. auch Grosourdi (*J. Chim. méd.* (3) 7, 257, 321, 385; Ausz. *Lieb. Kopp* 1851, 562), der ein *Stearolaurin* und *Stearolauretin* der Lorbeeren unterscheidet.

33. *Mafurratalg.* — Aus den Samen einer in Mozambique einheimischen Pflanze. Gelblich, riecht wie Cacaobutter, schmilzt schwieriger als Rindstalg. Löst sich wenig in kochendem Weingeist, leicht in Aether; hält Oleïn und Palmitin. Bouis u. Pimentel (*Compt. rend.* 41, 703; Ausz. *J. pr. Chem.* 67, 286).

34. *Fett der Maiskörner.* — Findet sich in wechselnder Menge und nicht in jedem Mais. — Gelbe, in dickeren Lagen rothe Butter, die bei 22 bis 25° schmilzt, schwach nach Vanille riecht, auf Fliesspapier in Oel und Talg zerfällt, sich in Weingeist und nach allen Verhältnissen in Aether löst. Bizio. — Das durch Aether ausgezogene dicke, gelbe Oel, löst sich völlig in kohlensauren Alkalien zur Seife, besteht also aus einer fetten Säure, wohl aus dem Fett des Samens gebildet. Hält 79,68 Proc. C, 11,53 H und 8,79 O. Fresenius (*Ann. Pharm.* 45, 127).

35. *Menschenfett.* — Das von der Niere ist gelblich, geruchlos, trübt sich nach dem Schmelzen bei 25° und erstarrt völlig bei 17°, das von den Schenkeln ist gelblich, geruchlos, noch bei 15° völlig flüssig, es setzt erst allmählich Talg ab, während viel flüssig bleibt. Chevreul. Das von den Extremitäten ist bei 20 bis 22° völlig flüssig, bei 12 bis 15° erstarrend, in anderen Fällen bei 15 bis 18° schmelzend, bei 6 bis 7° zur weichen Masse erstarrend. Es zerfällt bei 12 bis 15° in Oel und Stearin. Gusserow (*Kastn. Arch.* 19, 76). — Nicht sauer. Chevreul. — Der abgepresste flüssige Theil scheidet beim Stehen im halbverschlossenen Gefässe allmählich feste Fettsäuren ab. Heintz. — Löst sich in 40 Th. Weingeist von 0,821 spec. Gew. Chevreul. — Das Menschenfett hält Oelsäure, Palmitinsäure, weniger Stearinsäure, sämmtlich an Glycerin gebunden. Heintz. Es hält Margarin und Oleïn, eine bittere, gelbe, nach Galle riechende und schmeckende Materie, auch wird aus der Seife eine Spur flüchtiger Säuren [unter denen Caprylsäure, Lerch (*Ann. Pharm.* 59, 57)] erhalten. Chevreul. Hält nach Lecanu einen besonderen, perlglänzenden, wenig in Aether löslichen Talg. — Das aus Menschenfett gepresste Oel ist Oleïn mit wenig anderem Oelfett, dessen Säure ein Barytsalz mit 27 bis 28 Proc. Baryt liefert, leichter schmelzbar und leichter in Aether, schwieriger in Weingeist löslich als ölsaurer Baryt. Heintz.

36. *Myricatalg. Myrtenwachs.* — Wird durch Auskochen der Beeren von *Myrica cerifera* (oder *M. cordifolia*, John) mit Wasser erhalten. — Blassgrün, durchscheinend, in der Kälte brüchig und zerreiblich, von splittrigem Bruch, in der Wärme weniger dehnbar als Bienenwachs. Riecht und schmeckt gewürzhaft. Spec. Gew. 1,0 John, 1,015 Bostock, 1,005 Moore. Schmilzt bei 42°5 John, 43° Bostock, 49 Chevreul, 47 bis 49° Moore. Durch Behandeln mit kochendem Wasser und kaltem Weingeist gereinigt schmilzt es bei 47°5 und hält 74,03 Proc. C, 12,07 H, 13,70 O. Lewy (*N. Ann. Chim. Phys.* 13, 448). — Hält viel Palmitinsäure mit wenig Myristinsäure, zum grössten Theil im freien Zustande, zum kleineren Theil an Glycerin gebunden; keine Oelsäure und keine flüchtige Säure. Moore. Liefert nach Chevreul beim Verseifen Stearin-, Margarin- und Oelsäure. Hält nach Bostock und John ausser Blattgrün, Riechstoffen und Spuren von Salzen, Myricin und Cerin. — Löst sich in Vitriolöl mit gelber, beim Erhitzen mit brauner Farbe. — Leicht verseifbar, bildet eine sehr feste, weisse Seife, Cadet, Bostock; das aus ihr geschiedene Säuregemisch schmilzt bei 60 bis 61°. Moore. Bildet mit Ammoniak eine Emulsion, mit Bleiglätte sehr leicht ein hartes Pflaster. Cadet. Bostock.

Löst sich, mit Rücklassung eines Theils (des Palmitins, Moore) in 20 Th. heissem Weingeist, beim Erkalten fallen 4/5 nieder, Bostock; die in der Hitze bewirkte Lösung gerinnt beim Erkalten und zeigt sich nach völligem Erkalten nicht mehr durch Wasser fällbar. John. Löst sich kaum in kaltem, in 4 Th. kochendem Aether, die erkaltende Lösung lässt den meisten Talg ungefärbt fallen und bleibt schön grün gefärbt. Bostock. — Kaltes Terpentinöl erweicht, erhitztes löst 1/17 Myricatalg und lässt beim Erkalten weiche undurchsichtige Körner anschiessen. Auch fette Oele lösen den Talg leicht auf. Cadet (*Ann. Chim.* 44, 140). Bostock (*Nicholson J. af natur. Phil.* 4; *A. Gehl.* 6, 645). John (*Chem. Schrift.* 4, 38). Moore (*Sill. Am. J.* (2), 33, 313; *Chem. Centr.* 1862, 779).

37. *Fette von Myristicaarten.* — a. *Muskatbutter.* Durch Auspressen des Kerns von *Myristica moschata*. Die käufliche Muskatbutter schmilzt bei 51°, Uricoechea, bei 41°. Ricker, Spec. Gew. 0,995. Ricker. Hält ausser flüchtigem Oel (VII, 348) und Muskatcampher (VII, 348) zwei feste Fette, unter denen Myristin (VII, 1144) vorwaltet, und welches letztere beim Behandeln mit kaltem Weingeist allein ungelöst bleibt. Beim Verdunsten der weingeistigen Lösung bleibt ein rothes, weiches Fett, das beim Destilliren mit Wasser flüchtiges Oel übergehen lässt, dem beim Destilliren ohne Wasser weisse Krystalle vom Verhalten des Paraffins folgen. In der Retorte bleibt eine schwarze, verseifbare Masse. Playfair (*Ann. Pharm.* 37, 152 u. 163). Die Muskatbutter ist beim Kochen mit Kali nur zum Theil verseifbar, die Hälfte bleibt als beim Erkalten erstarrendes Oel zurück. Bollaert. Sie löst sich in 4 Th. kochendem Weingeist, nur theilweis in kaltem Aether. Schrader. Lecanu.

Das aus gestossenen Muskatnüssen in der Wärme gepresste Fett von 0,998 spec. Gew. ist blassgelb, wird bald weisslich, riecht stark nach Muskatnuss, schmilzt bei 45° und bildet beim Erstarren warzenförmige Erhöhungen. Es macht auf Papier erst nach dem Erwärmen schwierig Fettflecke. Die gesättigte Lösung in kochendem Aether erstarrt beim Erkalten zur zusammenhängenden festen Kruste, während die Lösung der käuflichen Muskatbutter breiig bleibt. Nach Zusatz von absolutem Weingeist verdunstet setzt die ätherische Lösung Krystallkränze ab. A. Ricker (*N. Jahrb. Pharm.* 19, 17).

Das *nicht verseifbare Fett der Muskatbutter* ist weiss, krystallisch, sehr schmelzbar, geschmacklos und geruchlos. Es siedet bei 315°5 ohne viel Zersetzung, ist entzündlich und wird durch Salpetersäure unter Salpetergasentwicklung in eine noch krystallinische, gelbe, leicht durch Alkalien verseifbare Masse verwandelt. Verkohlt mit Vitriolöl. Wird weder durch Salzsäure, noch durch kochende Kalilauge verändert. Löst sich wenig in kalten, reiflich in heissem Weingeist, beim Erkalten anschiessend, leicht in kaltem Aether und in warmen fetten Oelen. Bollaert (*Quart. J. of Sc.* 18, 317).

b. *Otobafett*. Aus den Früchten von *Myristica Otoba*. — Fast farblos, butterartig. Riecht frisch nach Muskatnuss, beim Schmelzen unangenehm. Schmilzt bei 38°, hält Myristin (VII, 1139), Olein und Otobit. URICOECHEA (*Ann. Pharm.* 91, 369).

Das *Otobit* geht in die Seife und beim Fällen derselben mit weingeistiger Magnesia in den Niederschlag über. Wird die aus diesem Niederschlage geschiedene Myristinsäure in Weingeist gelöst, so bleibt es zurück und wird aus heissem Weingeist oder Aether rein und krystallisirt erhalten. — Farblose, glasglänzende, grosse Säulen, geruch- und geschmacklos, bei 133° schmelzend und krystallisch; wenn es höher erhitzt wurde, amorph erstarrend. Nicht flüchtig, aber kriecht beim Erhitzen an den Wänden des Röhrchens hinauf. Löst sich nicht in Wasser. Hält im Mittel 73,02 Proc. C, 6,40 H und 20,58 O, der Formel $C^{24}H^{12}O^5$ entsprechend. URICOECHEA.

Ocubawachs von *Myristica ocoba*, *officinalis* oder *sebifera* ist gelbweiss, von 36°,5 Schmelzpunct, löslich in kochendem Weingeist und hält 74,00 Proc. C. 11,35 H und 14,65 O. LEWY (*N. Ann. Chim. Phys.* 13, 449).

c. *Talg von Myristica sebifera*. *Virolatalg*. — Durch Auskochen der entschälten Mandeln. Gelbliche Kuchen, die mit einer dünnen perlglänzenden, weisslichen Schicht bedeckt sind, im Innern schwarz und weiss punctirt durch Aussonderung von weissen Krystallgruppen. Schmilzt theilweis bei 44°, vollständig bei 50°. Löst sich zur Hälfte in Ammoniakwasser, vollständig in Weingeist und Aether. Nur theilweis verseifbar, dabei weisse Flocken zurücklassend, weich, zähe und weniger schmelzbar als der Talg. BONASTRE (*J. Pharm.* 19, 190; *Ann. Pharm.* 7, 49).

d. *Bicuhybafett*. *Becuibabalsam*. — Aus der Frucht von *Myristica officinalis seu bicuhyba*. Der Muskatbutter ähnlich, schmeckt säuerlich scharf. Wird durch Schütteln mit der 12-fachen Menge absolutem Weingeist in 45 Proc. gelben pulvrigen Rückstand und in eine Lösung geschieden, die beim Verdunsten blassgelbes blättriges Fett absetzt. Der in kaltem absolutem Weingeist unlösliche Theil, aus kochendem Weingeist von 75 Proc. umkrystallisirt, wobei eine braune zähe Masse zurückbleibt, bildet weissen zerreiblichen Talg von mildem Geschmack, geruchlos, verseifbar und durch Zerlegung der Seife eine Säure von 40° Schmelzpunct liefernd. BRANDES (*Ann. Pharm.* 7, 52). Ein weissgelbes Bicuhybafett von 35° Schmelzpunct und löslich in kochendem Weingeist hielt 74,38 Proc. C, 11,12 H und 14,50 O. LEWY (*N. Ann. Chim. Phys.* 13, 450). — Die Frucht von *Myristica off.* liefert durch warmes Auspressen ein sogleich erstarrendes gelbbraunes Fett, mehr noch durch darauffolgendes Ausziehen mit Aether. Es schmilzt bei 47°,5, erstarrt bei 25°; spec. Gew. = 0,9559 bei 25°. Vitriolöl färbt es braun und löst es dann mit dunkelrother Farbe, schweflige Säure entfärbt es völlig. Durch heisse Salpetersäure wird es fester und hellorangegelb; salpetersaures Quecksilberoxydul macht es zu Bicuhybaelaïdin erstarrend. Es ist verseifbar und liefert eine bröckliche Seife. Wird dieses Fett nacheinander mit Wasser und Weingeist gewaschen, so nimmt das Wasser braunes klebriges Extract, der Weingeist Fett und Harz auf; der ausgewaschene Rückstand liefert beim Verseifen und Zerlegen der Seife flüchtige Säuren (unter ihnen eine krystallisirbare) und nicht flüchtige fette Säuren, durch kalten Weingeist in einen leichter löslichen öligen Theil und in einen unlöslichen Rückstand zu scheiden. Der lösliche Theil schmilzt bei $17^1/_2$° zum braunen Oel. Der unlösliche Theil gibt an kochenden Weingeist Bicuhybastearinsäure ab, während braunes Harz zurückbleibt. Die *Bicuhybastearinsäure* wird aus kochendem Weingeist in farblosen Nadeln von 55° Schmelzpunct, 35° Erstarrungspunct erhalten. Vitriolöl färbt sie rothbraun, sich selbst nach $^1/_2$ Stunde braunroth, dann hellkarmesinroth. Sie bildet mit Natron, Baryt, Magnesia und Bleioxyd in Aether lösliche und daraus krystallisirbare Salze, das Kupferoxydsalz ist in Aether unlöslich. Das Glycerid dieser Säure wird den mit Aether erschöpften Früchten durch kochenden Weingeist entzogen und scheidet sich aus der erkalteten Lösung in weissen Flocken. Es bildet mit Kali eine rothe Seife, aus der Säuren weisse Bicuhybastearinsäure fällen. PECKOLT (*N. Br. Arch.* 107, 285; 108, 14).

Der Samenmantel (Macis) von *Myristica officinalis* hält ein fettes, dickflüssiges, goldgelbes Oel, durch Aether ausziehbar, bei + 15 zur weichen Masse mit Krystallsternen erstarrend. Schmeckt und riecht wie Baumöl. Erstarrt nicht mit Salpetersäure. PECKOLT.

38. *Palmöl. Palmbutter*. (VIII, 83). — Das frische Palmöl ist röthlichgelb, von Butterconsistenz, riecht gewürzhaft, schmilzt bei 27° und hat sich zu etwa 1/3 in Säuren und Glycerin zerlegt. Je älter das Oel, desto höher steigt der Schmelzpunct und der Gehalt an freien Fettsäuren, so dass er im bei 31° schmelzbaren Oel 1/2, in einem bei 36° schmelzbaren 4/5 des Ganzen beträgt. PELOUZE u. BOUDET. Schmilzt bei 37°. STENHOUSE. Der Schmelzpunct wechselt zwischen 24°8 und 35°1, die oberen, der Luft ausgesetzten Schichten alten Oels schmelzen bei 42°2, die unteren bei 36°5. POHL (*Wien. Acad. Ber.* 12, 480; *Lieb. Kopp* 1854, 462). Bleicht an der Sonne in wenigen Tagen ganz aus. GRASSMANN (*Repert.* 32, 55). Wird durch Wasserdämpfe von 160° in zwei Stunden gebleicht und unter Ausscheidung fetter Säuren von 54° Schmelzpunct zerlegt. SCHARLING (*J. pr. Chem.* 50, 376). Ueber Bleichen von Palmöl vergl. ferner STENHOUSE (*Ann. Pharm.* 36, 50), PAYEN (*N. Ann. Chim. Phys.* 2, 53), MICHAELIS (*Pogg.* 27, 632). Bildet von 140° an saure Dämpfe, zeigt sich nach dem Erhitzen auf 246° (auch bei Licht- und Luftabschluss) und dem Eingiessen in Wasser gebleicht; kocht gegen 300° mit Acroleïngeruch und lässt fette Säuren übergehen. POHL. Löst sich in Vitriolöl und scheidet beim Stehen Palmitinsäure aus. FREMY. Löst sich schwierig und unvollständig in kaltem Weingeist, aber mischt sich mit Aether nach allen Verhältnissen. Löst sich in Terpenthinöl und Mandelöl, dabei Flocken ausscheidend. GUIBOURT (*J. Chim. méd.* 1, 177). HENRY (*J. Pharm.* 5, 241). — Hält Oleïn, Tripalmitin (Margarin, PELOUZE u. BOUDET), nebst freier Oelsäure, Palmitinsäure und Glycerin, ausserdem ein besonderes Ferment, das die Zerlegung der Glyceride bewirkt. PELOUZE u. BOUDET. Vergl. bei Palmitinsäure (VII, 1267), Tripalmitin (VII, 1293) und Palmitonsäure (VII, 1282).

39. *Paranussöl. Brasilnussöl.* — Aus den Nüssen von *Bertholletia excelsa* (VIII, 31), die 50 Proc. Oel liefern. Blassgelb, geruchlos, erstarrt bei 0° vollständig zur talgartigen Masse, CALDWELL, bleibt bei 10° halbfest. DUREAU. Nicht trocknend. Wird durch Salpetersäure fest. Löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Weingeist, nach allen Verhältnissen in Aether. DUREAU (*N. J. Pharm.* 6, 132). Hält Stearin, Palmitin und Oleïn. CALDWELL (*Ann. Pharm.* 98, 120).

40. *Pferdefett.* — Bräunlich, von Terpenthindicke, riecht schwach fettartig. Hat bei 9° Schweineschmalzhärte, doch bleibt ein Theil flüssig. Fängt bei 30° zu schmelzen an. Die Natronseife ist braun, sehr hart und wird mit der Zeit weicher. — Das *Markfett* der Knochen ist wachsgelb, schmierig, salbenartig, erhärtet an der Luft und wird grüngelb. Fängt erst bei 65° zu schmelzen an und ist bei 84° erst dickflüssig wie Syrup. Die Natronseife ist hart, sehr weiss, geruchlos und leicht. — Das *Kammfett* ist rein weiss, fester als Schweineschmalz, hält 1/4 Stearin und 3/4 Oleïn. Fängt bei 32° zu schmelzen an. Die Natronseife ist gelblich, sehr weich und schmierig. JOSS (*J. pr. Chem.* 1, 37).

41. *Pichurimfett.* — Aus den *Fabae pichurim majores*. Das durch kalten Weingeist ausgezogene Fett ist dunkelbraun, butterartig, nicht krystallisch, vom Geruch der Bohnen und saurer Reaction. Es gibt beim Destilliren Acroleïn. Beim Kochen mit Wasser lässt es flüchtiges Oel und Pichurimcampher (VII, 520) übergehen, der Rest ist verseifbar und scheint Laurostearin zu enthalten. — Den mit kaltem Weingeist erschöpften Bohnen entzieht kochender Weingeist und darauffolgendes heisses Auspressen Laurostearin (VII, 518). STHAMER (*Ann. Pharm.* 53, 390). Ueber das flüchtige Oel der Pichurimbohnen vergl. A. MÜLLER (*J. pr. Chem.* 58, 463).

42. *Fett von Pistacia Lentiscus* (VIII, 18). — Durch Zerkleinern und Auskochen der Beeren. Dunkelgrün, schmilzt bei 32 bis 34°, lässt sich durch theilweises Erstarren und Abgiessen des Flüssigen in ein bei 34 bis 35° schmelzendes, weisses krystallisches und in ein dunkelgrünes, noch bei 0° flüssiges Fett zerlegen. LEPRIEUR (*N. J. Pharm.* 37, 251; *Lieb. Kopp* 1860, 323).

43. *Rindstalg. Ochsentalg.* — Blassgelb oder weiss, schmilzt bei 47°, ARZBÄCHER, bei 39° und erstarrt bei 37°. CHEVREUL. Löst sich in 40 Th. kochendem Weingeist von 0,821 spec. Gew. — Hält mehr Stearin als Menschenfett, mehr Palmitin und etwa ebensoviel Oleïn wie Hammeltalg. HEINTZ. Beim Verseifen tritt etwas flüchtige Säure auf, CHEVREUL; ausser Oelsäure wird eine flüssige Fettsäure von kleinerem Atomgewicht erhalten, deren Barytsalz leichter von Aether aufgenommen wird und in nicht völlig reinem Zustande 45,62 Proc. C, 6,44 H, 14,56 O und 33,38 BaO hält. HEINTZ (*Pogg.* 89, 582). — Das *Markfett* vom Ochsen ist bläulichweiss, schmilzt bei 45° BERZELIUS, 45°5 EYLERTS, und erstarrt beim Erkalten (bei 35°, EYLERTS) zur körnigen Masse. Es löst sich in siedendem Weingeist zum Theil, beim Erkalten fallen weisse Flocken nieder, und löst sich auch in Aether schwierig. BERZELIUS (*N. Gehl.* 2, 292). Hält Glyceride der Palmitinsäure, Oelsäure und Medullinsäure, $C^{42}H^{42}O^{4}$, letztere Säure zu 10 Proc. Hält keine Stearinsäure. EYLERTS (*Pharm. Viertelj.* 9, 330; *N. Br. Arch.* 104, 129). — Das aus frischen Ochsenfüssen (oder Hammelfüssen) in gelinder Wärme abgeflossene *Klauenfett* ist blassgelb, geruch- und geschmacklos und scheidet in der Kälte wenig Talg ab. Es verdickt sich ziemlich langsam und wird nicht leicht ranzig. — Mit weingeistigem Ammoniak liefert es viel Amid von 85° Schmelzpunct. CARLET. Durch Chlor wird es entfärbt, während andere Thieröle sich mit Chlor schwärzen. CHATEAU. Vergl. auch CHATEAU über die Verfälschungen von Rindstalg (*Mulh. Soc. Bull.* 32, 365), Markfett (32, 405) und Klauenfett (32, 268) und ihre Erkennung.

44. *Fett (Wachs) des Schellacks.* — Wird aus echtem und falschem Schellack durch Auflösen in kochendem Weingeist und Erkälten erhalten. — Weiss, trocknet schwierig, zerreiblich, schmilzt bei 60°. Verkohlt beim Erhitzen mit unangenehmem Geruch nach verlöschender Talgkerze. Macht auf Papier Fettflecke. Färbt sich nicht mit kaltem Vitriolöl, erst nach 18 Stunden wird die Säure röthlich. Bildet mit kochender Kalilauge eine in Aetzlauge unlösliche Seife, die in warmem Wasser zur schäumenden Flüssigkeit zergeht und durch Weingeist wieder gefällt wird. Der durch Weingeist erzeugte Niederschlag löst sich zum Theil in Wasser, Säuren trüben die Lösung. — Löst sich wenig in kaltem Aether, Steinöl, Terpenthinöl und Mandelöl, die letztere Lösung gesteht beim Erkalten salbenartig. NEES v. ESENBECK u. MARQUART (*Ann. Pharm.* 13, 288).

45. *Schweineschmalz.* — Weiss, von 0,912 spec. Gew. BRANDES u. REICHE. Spec. Gew. bei 15° = 0,938, bei 50° = 0,8918, bei 69° = 0,8811, bei 94° = 0,8628, das spec. Gew. des Wassers bei 15° = 1 gesetzt. SAUSSURE. Schmilzt bei 40°5, A. VOGEL; das von den Nieren ist bei 30° völlig flüssig. GUSSEROW. Beim Erstarren steigt die Temperatur bald von 26 auf 27°, bald von 29 auf 31°. CHEVREUL. Riecht schwach, ausser beim Erhitzen mit Wasser. Röthet Lackmus nicht. — Hält Stearin, Margarin, Oleïn, nach Galle riechende Materie, salzsaures und essigsaures Natron. CHEVREUL. BRACONNOT (*Ann. Chim.* 93, 231) zerlegte es durch Auspressen bei 0° in 62 Th. farbloses, in starker Kälte nicht gefrierendes Oel und 38 Th. Talg, GUSSEROW (*Kastn. Arch.* 19, 75) erhielt durch Auspressen bei 3°, dann bei 6 bis 8° 35 Th. Talg von 46—48° Schmelzpunct, beim Verseifen Säuren von 62 bis 65° Schmelzpunct liefernd, und 65 Th. Oelfett, bei + 2° erstarrend. — Die aus der Seife von Schweineschmalz geschiedenen Säuren erstarren bei 39°. CHEVREUL. Wird am Lichte auch bei Luftabschluss ranzig und gelb, nur bei Luftzutritt sauer. A. VOGEL. Vergl. bei Tristearin. Liefert bei der trocknen Destillation Acrol (V, 84), BUCHNER, sowie ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, die gleiche Atome Kohle und Wasserstoff halten. GERHARDT (*N. Ann. Chim. Phys.* 15, 243). — Wird durch pankreatischen Saft in Glycerin und Säuren von 61° Schmelzpunct zerlegt. BERTHELOT. Löst Phosphor und Schwefel. — Löst sich in 36 Th. kochendem Weingeist von 0,816 spec. Gew. CHEVREUL. — Ueber die Verfälschungen von Schweineschmalz s. CHATEAU (*Mulh. Soc. Bull.* 32, 403).

46. *Fett der Seeschildkröte.* — Hält Glyceride der Oelsäure und Margarinsäure, wenig flüchtige Säuren. CH. LINK (*Lieb. Kopp* 1850, 403).

47. *Talg der Vateria indica.* — Durch Auskochen der Früchte mit Wasser. Weiss oder gelb, fett und wachsartig anzufühlen, auf dem Bruche kugelförmig strahlig, geschmacklos, von schwachem angenehmen Geruch, 0,926 spec. Gew. bei 15°, 0,8965 bei 36°4, wo er schmilzt. Zwischen Fliesspapier lässt sich sehr wenig Oel auspressen. Wird durch Chlorgas schmutziggrün, durch Alkalien verseift. Dem gepulverten Talg entzieht kalter Weingeist von 0,82 spec. Gew. 2 Proc. fettes Oel nebst gelbem Farbstoff und Riechstoff, kochender auch etwas Talg von 37° Schmelzpunct, der beim Erkalten krystallisirt. Babington (*Quart. J. of. Sc.* 19, 177).

Wallrath. Vergl. VII, 1264.

48. *Fette der Wolle.* — Aus der mit kaltem Wasser erschöpften Fettwolle zieht Weingeist ein festes und ein flüssiges Fett = *Stéarérin* und *Elaïerin* aus, deren Menge 20,8 Proc. der gewaschenen und bei 100° getrockneten Wolle, aber weit weniger bei der im Grossen unter Zusatz von alkalischen Flüssigkeiten gewaschenen Wolle beträgt. Diese Fette lassen sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Weingeist scheiden. — A. *Stéarérin* schmilzt bei 60°, ist neutral, anscheinend frei von Stickstoff und Schwefel. Mit Wasser gekocht bildet es keine Emulsion, die aber bei 60stündigem Kochen mit 2 Th. Kalihydrat und Wasser entsteht, ohne dass das Fett verseift. Es löst sich in 1000 Th. Weingeist von 0,805 spec. Gew. bei 15°. — B. *Elaïérin.* Schmilzt bei 15°. Neutral. Bildet beim Kochen mit Wasser eine Emulsion und verseift mit Kalihydrat. Löst sich in 143 Th. Weingeist von 0,805 spec. Gew. bei 15°. — Erhitzt man beide Fette 125 Stunden bei Luftzutritt mit Kalihydrat und Wasser, so wird auch hier keine Lösung erhalten, aber die Fette zeigen sich vollständig verändert. Mischt man die alkalische Flüssigkeit mit Phosphorsäure und scheidet die saure Lösung vom abgeschiedenen Fett, so zeigt sich letzteres aus 1 oder 2 neutralen Stoffen und aus 2 Säuren von verschiedener Schmelzbarkeit bestehend, welche in ihren alkalischen Salzen den Harzseifen gleichen. Die saure Lösung lässt beim Destilliren flüchtige Säure von Geruch nach Delphinsäure (Baldriansäure) übergehen. Chevreul (*Rév. scient.* 1, 368. — *Compt. rend.* 14, 783; *J. pr. Chem.* 27, 57).

49. *Ziegentalg.* Hält etwa 69 Proc. Talgfett, 26 Proc. Margarinfett und 5 Proc. Oelfett. Joss (*J. pr. Chem.* 4, 369).

Sauerstoffkern $C^{32}H^{30}O^{2}$.

Jalappinolsäure.

$$C^{32}H^{30}O^{6} = C^{32}H^{30}O^{2},O^{4}.$$

W. Mayer. *Ann. Pharm.* 95, 149.
Keller. *Ann. Pharm.* 104, 63; ferner mit berichtigten Angaben 109, 209.
Spirgatis. *Ann. Pharm.* 116, 304.

Scammonolsäure.

Bildung. 1. Beim Behandeln von Jalappinol mit Aetzalkalien oder Baryt. Mayer. — 2. Beim Einwirken von schmelzendem Kalihydrat auf Jalappin oder Jalappinsäure. Mayer. Aus Scammonium dargestelltes Jalappin und Jalappinsäure werden durch Mineralsäuren in Jalappinolsäure und Zucker zerlegt. Spirgatis. Vergl. VII, 1319 (Keller's Angaben).

Darstellung. 1. Man trägt in Natronhydrat, das mit $^1/_6$ Wasser geschmolzen ist, allmählich und in kleinen Antheilen Jalappin ein (wo heftiges Aufblähen, Entwicklung von Wasserstoff und braune Färbung der Masse eintritt), erhitzt unter Umrühren, so lange noch Wasserstoff fortgeht, löst die nach dem Erkalten bröckliche und schwach gelbe Masse in Wasser und neutralisirt den grössten Theil

des Alkalis mit Säure. Man sammelt das nach einigen Stunden ausgeschiedene jalappinolsaure Natron, wäscht es, zerlegt es durch Schmelzen mit heissem säurehaltigen Wasser, schmilzt die ausgeschiedene Säure noch wiederholt mit reinem Wasser um, behandelt sie in Weingeist gelöst mit Thierkohle, vermischt das etwas eingeengte Filtrat mit viel warmem Wasser und sammelt die nach dem Erkalten ausgeschiedene erstarrte Säure. MAYER. Aus der vom jalappinolsauren Natron abfiltrirten Mutterlauge scheidet überschüssige Säure noch wenig unreine Jalappinolsäure. MAYER. — 2. Man digerirt heisse wässrige Jalappinsäure (aus Scammonium) mit verdünnter Schwefelsäure 14 Tage lang im Wasserbade, sammelt die nach dem Erkalten ausgeschiedene, talgartig erstarrte Masse, befreit sie durch Waschen mit heissem Wasser von Schwefelsäure und lässt aus Aether mit Hülfe von Thierkohle krystallisiren. SPIRGATIS. — 3. Man trägt Jalappin aus Scammonium in kochendes Barytwasser, erhitzt bis alles gelöst ist und eine Probe des Filtrats sich weder mit Wasser noch mit Salzsäure trübt, filtrirt und versetzt mit $^1/_3$ Maass rauchender Salzsäure. Die Flüssigkeit trübt sich in etwa 20 Stunden und erstarrt im Laufe von 10 Tagen zum dicken Brei, den man sammelt, mit kaltem Wasser wäscht, mit heissem umschmelzt und 4 bis 5 Mal aus wässrigem Weingeist umkrystallisirt. SPIRGATIS.

Eigenschaften. Weisse Nadelbüschel, bei 300facher Vergrösserung dünne, anscheinend 4seitige Säulen. Schmilzt bei 64 bis 64°5 (60 bis 61, KELLER) und erstarrt bei 61°5 bis 62°, MAYER, bei 50° SPIRGATIS, zur weissen, strahlig-krystallischen, harten und spröden Masse. — Macht auf Papier Fettflecke. Leichter als Wasser, geruchlos, schmeckt kratzend und reagirt sauer. MAYER. SPIRGATIS.

	Bei 100°.		MAYER. Mittel.	SPIRGATIS. Mittel.	KELLER. Mittel.
32 C	192	71,11	71,01	71,08	70,15
30 H	30	11,11	11,45	11,55	11,56
6 O	48	17,78	17,45	17,35	18,29
$C^{32}H^{30}O^6$	270	100,00	100,00	100,00	100,00

KELLER gab andere Formeln, zuletzt die $C^{30}H^{28}O^6$ oder $C^{30}H^{30}O^6$.

Zersetzungen. Zersetzt sich beim *Erhitzen* über ihren Schmelzpunct unter Aufschäumen mit stechendem Geruch, der Augen und Schlund angreift. — Wird durch *Salpetersäure* zu Ipomsäure (VII,446) und Oxalsäure oxydirt. MAYER. SPIRGATIS.

Verbindungen. Löst sich nicht in *Wasser*. — Bildet mit den *Basen* die jalappinolsauren Salze.

Jalappinolsaures Ammoniak. — Durch Auflösen von Jalappinol oder Jalappinolsäure in wässrigem Ammoniak wird eine opalisirende Flüssigkeit erhalten, die beim Verdunsten Ammoniak verliert, bei hinreichender Concentration krystallisch erstarrt, bei völligem Verdunsten aber amorphe, neutrale, in Wasser leicht lösliche Gallerte lässt. — Die Krystalle sind blumenkohlartig, bei starker Vergrösserung aus langen, farblosen Nadeln gebildet erscheinend.

Sie halten nach dem Trocknen über Stücken Kalihydrat 4,25 Proc. NH^4O, sind also $C^{32}H^{29}O^5,NH^4O + C^{32}H^{30}O^6$ (Rechnung = 4,66 Proc. NH^4O). MAYER.

Jalappinolsaures Kali. — Verdünnte kochende Kalilauge löst Jalappinol rasch und gesteht beim Erkalten zum Krystallbrei. Dieser wird gewaschen und aus Wasser oder Weingeist umkrystallisirt. — Feine, weisse, seidenglänzende Nadeln, beim Erhitzen ohne Zersetzung schmelzbar. Neutral. — Bildet mit Wasser, auch mit alkalischem, opalisirende Lösung. Löst sich in Weingeist. MAYER.

Jalappinolsaures Natron. — Feine, blendend-weisse Nadelbüschel, in wenig heissem Wasser zur trüben, in mehr zur klaren, neutralen Flüssigkeit und auch in Weingeist löslich. Hält 10,08 Proc. Natron ($C^{32}H^{29}NaO^6$ = 10,62 Proc. NaO). SPIRGATIS.

Jalappinolsaurer Baryt. — Durch Fällen von jalappinolsaurem Ammoniak mit salzsaurem Baryt, oder durch Kochen von Jalappinol oder weingeistiger Jalappinolsäure mit Barytwasser, wo das Salz beim Erkalten krystallisirt. Reinigung durch Umkrystallisiren aus wässrigem Weingeist. — Mikroskopische, dünne, weisse, glanzlose Nadeln, beim Erhitzen zur farblosen Flüssigkeit schmelzbar. — Löst sich kaum in kaltem, schwer in kochendem Wasser, leichter in kochendem wässerigen Weingeist. MAYER. SPIRGATIS.

Bei 120°.			MAYER. Mittel.	SPIRGATIS. Mittel.
32 C	192	56,88	56,50	56,71
29 H	29	8,59	8,92	9,00
5 O	40	11,87	11,98	11,74
BaO	76,5	22,66	22,50	22,55
$C^{32}H^{29}BaO^6$	337,5	100,00	100,00	100,00

Jalappinolsaures Ammoniak fällt wässrigen *salzsauren Kalk.*

Jalappinolsaures Bleioxyd. — Durch Fällen von weingeistiger, mit wenig Ammoniak versetzter Jalappinolsäure mit Bleizucker und Waschen des weissen amorphen Niederschlages mit wässrigem Weingeist und Wasser. Sintert bei 120° zur opaken Masse zusammen. Löst sich wenig in Wasser und Weingeist.

Bei 120°.			MAYER. Mittel.	SPIRGATIS.
$C^{32}H^{29}O^5$	261	69,97		
PbO	112	30,03	29,81	29,89
$C^{32}H^{29}PbO^6$	373	100,00		

Jalappinolsaures Ammoniak fällt die *Eisensalze.*

Jalappinolsaures Kupferoxyd. A. Basisch. — Fällt man wässriges, schwach alkalisches Ammoniaksalz mit essigsaurem Kupferoxyd, wäscht den Niederschlag und trocknet ihn bei 100°, so wird eine dunkelblaugrüne, amorphe, sehr lockere Masse erhalten, die ohne Wasserverlust zur dunkelgrünen Flüssigkeit schmilzt und zur durchscheinenden, spröden Masse erstarrt. — Löst sich nicht in Wasser, kaum in Weingeist. Hält bei 100° 18,75 Proc. Kupferoxyd, ist also $2C^{32}H^{29}CuO^6 + CuO,HO$ (Rechnung = 18,24 Proc. CuO). MAYER.

B. Neutrales. — Heisses wässriges jalappinolsaures Natron fällt aus heissem wässrigen Kupfervitriol grünblauen Niederschlag. —

Hellblaugrünes, amorphes Pulver, das beim Erhitzen zur dunkelgrünen Flüssigkeit schmilzt. SPIRGATIS.

	Bei 100°.		SPIRGATIS. Mittel.
$C^{32}H^{29}O^5$	261	86,72	
CuO	40	13,28	13,24
$C^{32}H^{29}CuO^6$	301	100,00	

Jalappinolsaures Silberoxyd. — Man fällt die mit Ammoniak neutralisirte weingeistige Säure mit erwärmter Silberlösung. — Kaum krystallische Flocken. KELLER.

			KELLER. Mittel.
32 C	192	50,93	49,32
29 H	29	7,69	8,04
6 O	48	12,73	13,16
Ag	108	28,65	29,48
$C^{32}H^{29}AgO^6$	377	100,00	100,00

Jalappinolsäure löst sich in *Weingeist* und *Aether*.

Jalappinolvinester.

$$C^{36}H^{34}O^6 = C^4H^5O,C^{32}H^{29}O^5.$$

SPIRGATIS. *Ann. Pharm.* 116, 313.

Scammonolsaures Aethyloxyd.

Man leitet trocknes Salzsäuregas in die kochende Lösung von Jalappinolsäure in absolutem Weingeist. Beim Vermischen mit Wasser scheidet sich ein gelbes Oel aus, das man nach dem Erstarren mit kaltem Weingeist wäscht, in kochendem Weingeist gelöst mit kohlensaurem Natron versetzt und, nachdem es sich beim Erkalten ausgeschieden, wiederholt aus der weingeistigen Lösung mit Wasser fällt. — Wird auch aus Scammoniumharz erhalten, wenn man in die weingeistige Lösung Salzsäuregas einleitet. SPIRGATIS. So erhaltenen Jalappinolvinester beschrieb KELLER (VII, 1319), ohne seine Natur zu erkennen.

Flache Tafeln und Streifen. Schmilzt bei 32°5.

			SPIRGATIS. Mittel.
36 C	216	72,48	72,39
34 H	34	11,41	11,65
6 O	48	16,11	15,96
$C^{32}H^{29}O^6,C^4H^5O$	298	100,00	100,00

Jalappinol.

$$C^{32}H^{31}O^7 = C^{32}H^{30}O^6,HO?$$

W. MAYER. *Ann. Pharm.* 95, 145.

Bildung. Jalappin und Jalappinsäure zerfallen in Berührung mit Mineralsäuren, langsam bei gewöhnlicher, rascher bei erhöhter Temperatur in Jalappinol und Zucker. Als wässrige Jalappinsäure mit Mandelemulsion in Berührung 24 Stunden bei 36 bis 38° hingestellt wurde, ent-

standen gleichfalls *ein* Mal Jalappinol und Zucker, während bei einem zweiten Versuche reines Emulsin die Spaltung nicht bewirkte, vielleicht wegen zu starken Erwärmens der Lösung.

Darstellung. Aus Jalappinsäure. Man versetzt mässig concentrirte, wässrige Jalappinsäure mit $^1/_2$ Maass rauchender Salzsäure, lässt 6 bis 8 Tage oder so lange stehen, bis das anfangs klare Gemisch zum dicken Krystallbrei erstarrt ist, wäscht diesen auf dem Filter mit kaltem Wasser, schmilzt ihn wiederholt unter warmem Wasser und reinigt durch Umkrystallisiren aus Weingeist mit Hülfe von Thierkohle.

Eigenschaften. Weisse, blumenkohlartige Krystalle, bei 62 bis 62,°5 schmelzbar, bei 59°,5 zur harten, spröden krystallischen Masse erstarrend. Macht auf Papier Fettflecke. Geruchlos, schmeckt kratzend; reagirt schwach sauer.

Im Vacuum oder bei 100°.			MAYER. Mittel.
32 C	192	68,82	68,65
31 H	31	11,11	11,33
7 O	56	20,07	20,02
$C^{32}H^{31}O^7$	279	100,00	100,00

Verwandelt sich in Berührung mit *Aetzalkalien*, mit wässrigem *Ammoniak* oder *Baryt* unter Austritt von Wasser in jalappinolsaures Salz. $C^{32}H^{31}O^7 + BaO,HO = C^{32}H^{29}BaO^6 + 3HO$.

Jalappinol löst sich in *Weingeist* und *Aether*.

Glucoside der Jalappinolsäure.

Jalappin.

$$C^{68}H^{56}O^{32} = C^{32}H^{26}O^2,3C^{12}H^{10}O^{10}.$$

J. JOHNSTON. *Phil. Trans.* 1840, 342; *Lond. Edinb. Phil. Mag.* 17, 183.
A. KAYSER. *Ann. Pharm.* 51, 101.
W. MAYER. *Ann. Pharm.* 95, 129; Ausz. *J. pr. Chem.* 67, 267; *Phar. Centr.* 1855, 797; *N. Ann. Chim. Phys.* 45, 494; Vorläuf. Anzeige *Ann. Pharm.* 92, 115.

Für Jalappin aus Scammoniumharz:
JOHNSTON. *Phil. Trans.* 1840, 340.
FR. KELLER. *Ann. Pharm.* 104, 63; ferner mit veränderten Angaben *Ann. Pharm.* 109, 209.
SPIRGATIS. *Münch. Acad. Bull.* 13, 106; Ausz. *Inst.* 1858, 289; *Lieb. Kopp.* 1858, 450; *N. Repert.* 3, 23 und (ausführl.) 7, 1. — Vollständig *Ann. Pharm.* 116, 289; daraus im Ausz. *Chem. Centr.* 1861, 116; *Lieb. Kopp* 1860, 490.

Pararhodeoretin von KAYSER. — Findet sich im Wurzelstock von *Ipomoea orizabensis* (VIII,60), den Jalappenstengeln des Handels und bildet den (in Aether löslichen) Hauptbestandtheil des daraus dargestellten Jalappenharzes. — Ueber das Harz der knolligen Jalappenwurzeln vergl. VII, 1087, daselbst auch über BUCHNER u. HERBERGER's Jalappin. Ueber HUME's (*Mag. Pharm.* 7, 195) und MEYLINK's (*Repert.* 32, 443) Jalappin siehe a. a. O. und DULK (gegen HUME, *Berl. Jahrb.* 27, 1, 41).

Das Harz der Jalappenstengel wurde auch von Hänle (*Repert.* 48, 365) und Planche (*J. Pharm.* 24, 169) untersucht. Mit ihm könnte das Harz von *Convolvulus arvensis* nach Weppen (*N. Br. Arch.* 87, 153) übereinkommen, da es sich wie Jalappin mit Vitriolöl schön purpurroth färbt und in Aether (gegen Planche, *J. Pharm.* 13, 165, der es in Aether unlöslich fand) auflöst. Dasselbe Harz wurde auch von Chevallier (*J. Pharm.* 9, 306) untersucht. — Das Harz von *Convolvulus Soldanella* zeigt sich nach Planche (*J. Pharm.* 13, 165) leicht in Aether und Weingeist löslich, so auch der VII, 1091 beschriebene in Aether lösliche Theil der knolligen Jalappenwurzel, welche beiden Harze demnach vielleicht Jalappin sind.

Das käufliche Scammoniumharz von *Convolvulus Scammonia* (VIII, 60) wurde bereits von Bouillon-Lagrange u. Vogel, dann von Planche (*J. Pharm.* 13, 165; 18, 183) untersucht. Cl. Marquart (*N. Br. Arch.* 7, 248; 10, 139) beschrieb aus der Wurzel dargestellte Harze und glaubte eine Pflanzenbasis (*Convolvulin*) aus derselben abgeschieden zu haben. Johnston erkannte die Aehnlichkeit des Scammoniumharzes mit dem Jalappenstengelharz, Spirgatis zeigte, dass der Hauptbestandtheil des ersteren, das *Scammonin*, mit Jalappin einerlei ist, oder doch nur dadurch vom Jalappin unterschieden werden kann, dass Scammonin bei der Spaltung mit Säuren unmittelbar Scammonolsäure (Jalappinolsäure) liefert, während bei gleicher Behandlung des Jalappin's (nach Mayer) zunächst Jalappinol erhalten wird. Vergl. VII, 778. Diese Angaben sind als besser begründet zu betrachten, als die entgegenstehenden von Keller u. Kosmann (VII, 1319).

Die Harze von *Convolvulus sepium* und *Conv. Turpethum* lösen sich, ersteres nach Planche, letzteres nach Boutron-Charlard (*J. Pharm.* 8, 131) nicht in Aether und sind demnach vom Jalappin verschieden.

Im Nachstehenden beziehen sich die Angaben Kayser's u. Mayer's auf Jalappin aus Jalappenstengeln, die Angaben von Keller u. Spirgatis auf solches aus Scammonium.

Darstellung. A. Aus dem käuflichen *Resina Jalappae ex stipitibus.* Man löst das Harz in viel Weingeist, versetzt mit Wasser bis zur eintretenden Trübung, kocht das Gemisch wiederholt mit Thierkohle, fällt das noch gefärbte Filtrat mit Bleizucker und wenig Ammoniak, wodurch wenig grünbrauner Niederschlag ausgeschieden wird, filtrirt, befreit das Filtrat durch Einleiten von Hydrothion, Erhitzen und Filtriren vom Blei, destillirt den Weingeist ab, knetet das rückbleibende Harz wiederholt mit kochendem Wasser und löst es in Aether, wo es beim Verdunsten des Aethers zurückbleibt. Mayer. Oder man kocht das weingeistige, mit Thierkohle behandelte Harz längere Zeit mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat, entfernt aus dem Filtrat Blei durch Hydrothion, fällt das Harz 3 Mal aus der weingeistigen Lösung mit Wasser, kocht es mit Wasser aus und löst in Aether. Mayer. Kayser zieht die Wurzel mit Weingeist aus, verdunstet die Tinctur, wäscht das rückbleibende Harz mit heissem Wasser, behandelt es in Weingeist gelöst mit Thierkohle, destillirt den Weingeist ab, kocht den Rückstand nochmals mit Wasser aus und trocknet im Wasserbade. — Johnston untersuchte Harz, das entweder durch Auflösen des käuflichen Harzes in Aether und Verdunsten der Lösung; oder durch Ausziehen des käuflichen Wurzelpulvers mit heissem Weingeist, Abdampfen der braunen Tinctur und Ausziehen des Rückstandes mit Aether; oder auch durch Ausziehen der zerschnittenen Wurzel mit kaltem Weingeist, Verdunsten, Auskochen des Rückstandes mit Wasser, Auflösen des zurückgebliebenen Harzes in Aether und Verdunsten der letzteren Lösung erhalten war.

B. *Aus Scammonium.* Man erschöpft grobgepulvertes Scammonium mit kaltem (kochendem, Keller) Weingeist, verdünnt die Tinctu-

ren mit Wasser bis zur Trübung, entfärbt sie mit Knochenkohle, filtrirt und destillirt den meisten Weingeist ab. Der Rückstand wird mit Wasser vermischt im Wasserbade erhitzt, bis aller Weingeist ausgetrieben ist, worauf man das ausgeschiedene Harz längere Zeit (bis vier Wochen) mit öfters erneuertem heissen Wasser im Wasserbade behandelt und endlich zur Trockne bringt. Auch kann der Rückstand noch in Aether gelöst und durch Verdunsten wiedererhalten werden. SPIRGATIS.

So enthält das Jalappin (nach A oder B dargestellt) noch kleine Mengen einer flüchtigen Säure (Baldriansäure, KELLER) gebunden, die auch durch sehr langes Waschen nicht ganz beseitigt werden kann. Sie verräth sich durch den Geruch, den Jalappin entwickelt, wenn es durch Basen in Jalappinsäure übergeführt und diese Lösung mit Mineralsäuren übersättigt wird. Diese Säure, deren Hauptmenge in das zum Waschen von Jalappin benutzte Wasser übergeht, betrachtet KELLER als ein wesentliches Zersetzungsproduct des Scammonins, während MAYER und SPIRGATIS sie als unwesentliche Verunreinigung ansehen.

Eigenschaften. Farbloses, in dünnen Schichten durchscheinendes, amorphes Harz, auch bei 100° spröde und zum weissen Pulver zerreiblich. Erweicht bei 123°, schmilzt bei 150° zum durchsichtigen farblosen oder schwach gelblichen Syrup. Geruch- und geschmacklos; reagirt in weingeistiger Lösung kaum merklich sauer. MAYER. SPIRGATIS.

Bei 100° oder im Vacuum.			KAYSER.	MAYER.	KELLER.	SPIRGATIS.
68 C	408	56,66	58,13	56,52	56,65	56,47
56 H	56	7,77	8,07	8,18	8,39	7,93
32 O	256	35,57	33,80	35,20	34,96	35,60
$C^{68}H^{56}O^{32}$	720	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Sämmtliche Analysen in Mittelzahlen. JOHNSTON fand in Jalappenstengelharz 55,76 bis 56,65 Proc., im Scammoniumharz 54,06 bis 55,32 Proc. C. — KELLER gibt die Formel $C^{76}H^{67}O^{35}$.

Zersetzungen. 1. Verliert beim *Erhitzen* über 127° Kohle und Wasserstoff in Form einer flüchtigen Verbindung, die ärmer an Sauerstoff ist als das rückbleibende Harz. JOHNSTON. Das bei 150° geschmolzene Jalappin bräunt sich bei stärkerem Erhitzen und entwickelt brenzlich-stechenden Geruch. SPIRGATIS. — 2. Entzündet sich beim Erhizen auf Platinblech, *verbrennt* mit heller, russender Flamme und brenzlichem Geruch und lässt Kohle.

3. Löst sich langsam in kaltem *Vitriolöl*, färbt sich damit in 5 bis 10 Minuten schön purpur- bis amaranthroth, dann braun und endlich schwarz. Beim Stehen oder Verdünnen der Lösung scheidet sich braunes Harz oder ein brauner talgartiger Körper aus, während Zucker gelöst bleibt. Hier tritt dieselbe Zersetzung wie bei 4. ein, doch werden die entstehenden Producte weiter verändert. KAYSER. MAYER. SPIRGATIS.

4. Jalappin (auch das in Alkalien gelöste und dadurch zu Jalappinsäure gewordene) zerfällt beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren in Jalappinol und Zucker. MAYER. Bei gleicher Behandlung von Jalappin aus Scammonium wird statt des Jalap-

pinols Jalappinolsäure erhalten. SPIRGATIS. Bildung des Jalappinols: $C^{68}H^{56}O^{32} + 11HO = C^{32}H^{31}O^{7} + 3C^{12}H^{12}O^{12}$, MAYER; der Jalappinolsäure: $C^{68}H^{56}O^{32} + 10HO = C^{32}H^{30}O^{6} + 3C^{12}H^{12}O^{12}$. Hierbei treten, falls man reines Jalappin (oder reine Jalappinsäure) anwandte, ausser den angegebenen, keine anderen Producte auf. MAYER. SPIRGATIS.

Nach KELLER erzeugt Hinstellen der (alkalischen oder weingeistigen?) Lösung von Scammonin mit überschüssigem Vitriolöl oder Salzsäuregas 3 Spaltungsproducte, die Bildung eines vierten (der Ameisensäure oder des Ameisensäurealdehyd's) werde aus der Betrachtung der Formeln wahrscheinlich. Diese Spaltungsproducte sind a. *ein neutraler Körper*, $C^{28}H^{28}O^{4}$, durch Alkalien weiter spaltbar zu Scammonolsäure (Jalappinolsäure) und einem Alkohol $C^{26}H^{28}O^{2}$. — b. *Amylaldehyd*, welches beim Kochen von Scammoniumharz mit Kalilauge, dann mit verdünnter Schwefelsäure als Baldriansäure übergehe. — c. *ein Kohlehydrat*, welches aber erst durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zu Zucker werde. KELLER gibt die Gleichung: $C^{76}H^{67}O^{35} = C^{28}H^{28}O^{4} + C^{10}H^{10}O^{2} + 3C^{12}H^{9}O^{9} + C^{2}H^{2}O^{2}$. Aber nach SPIRGATIS ist der neutrale Körper a als Scammonolvinester zu betrachten, sowie ferner Baldriansäure nur aus unreinem Scammonin erhalten wird.

KOSMANN, welcher die übrigen Untersuchungen des Scammoniumharzes unberücksichtigt lässt, erhielt durch Kochen von Scammoniumharz mit verdünnter Schwefelsäure Zucker und sein *Scammoneol*, weich, gelbweiss, seidenglänzend, von saurer Reaction und sich beim Erkalten der heissen alkalischen Lösung wieder ausscheidend. Er berechnet nach JOHNSTON's Analysen des Scammoniumharzes die Formel $C^{64}H^{52}O^{32}$ für Scammonin und gelangt so zu der Zersetzungsformel: $C^{64}H^{52}O^{32} + 10HO = 3C^{12}H^{12}O^{12} + C^{28}H^{26}O^{6}$. KOSMANN (*N. J. Pharm.* 38, 83).

5. Beim Auflösen von Jalappin in wässrigen *Aetzakalien*, *Ammoniak* oder *Barytwasser* und in kochenden *kohlensauren Alkalien* wird unter Aufnahme von Wasser in Wasser lösliche Jalappinsäure gebildet. MAYER. SPIRGATIS. $C^{68}H^{56}O^{32} + 3HO = C^{68}H^{59}O^{35}$. Auch möglichst reines und völlig aschenfreies Jalappin liefert dabei Spuren Jalappinolsäure und einer flüchtigen Säure, aber keinen Zucker. MAYER. Beim Schmelzen von Jalappin mit *Natronhydrat* werden unter Entwicklung von Wasserstoff Jalappinolsäure und Oxalsäure gebildet. MAYER.

KELLER erhielt beim Kochen von Scammonin mit weingeistigem Kali (wegen Unreinheit des Scammonin's, SPIRGATIS) dunkle Flocken, worauf Wasser die Verbindung $C^{26}H^{28}O^{2}$ in weissen Flocken fällte und baldriansaures Kali gelöst blieb. Der Körper $C^{26}H^{28}O^{2}$, von KELLER als ein *Alkohol* bezeichnet, wird auch beim Kochen von käuflichem Jalappin aus Jalappenstengelharz oder von Scammonium mit Barytwasser oder Kalilauge erhalten, er verdampft mit dem Wasser und scheidet sich in gallertartigen Flocken aus dem Destillat. Er schmilzt bei 40° zum Oel, erstarrt krystallisch und hält im Mittel 78 Proc. C, 14,12 H und 7,88 O. Diesen Körper betrachtet KELLER als Zersetzungsproduct des Scammonins [genauer des neutralen Körpers $C^{28}H^{28}O^{4}$ (VII, 1319 oben)], SPIRGATIS als Beimengung des Harzes, da beim Destilliren von unreinem Harz mit Wasser die grösste Menge davon erhalten wird.

6. Jalappin wird durch *Salpetersäure* anfangs in Jalappinol und Zucker zerlegt, welche Producte bei weiterem Einwirken der Salpetersäure zu Ipomsäure (VII, 446) und Oxalsäure werden. MAYER. Wenig Salpetersäure färbt weingeistiges Jalappin nicht, bei Gegenwart von Guajacharz würde grüne Färbung entstehen. BULL. SPIRGATIS. — 7. Beim Einleiten von *schwefliger Säure* in ammoniakalisches weingeistiges Scammoniumharz scheiden sich silberglänzende Blättchen aus, vielleicht ein Aldehyd in Verbindung mit 2fach-schwefligsaurem Ammoniak haltend. KELLER.

Jalappin löst sich sehr wenig in *Wasser*. — Es löst sich sehr leicht in *Holzgeist*, *Weingeist*, *Aether* und *Chloroform*, in erwärmter *Essigsäure* ohne Zersetzung. Es löst sich in *Benzol* und *Terpenthinöl*, MAYER, in *Steinöl* und Terpenthinöl schwieriger als in Aether und Benzol. SPIRGATIS.

Jalappinsäure.

$$C^{68}H^{59}O^{35} = C^{32}H^{29}O^{5},3C^{12}H^{10}O^{10}.$$

W. MAYER. *Ann. Pharm.* 95, 129.
KELLER. *Ann. Pharm.* 104, 28.
SPIRGATIS. *Ann. Pharm.* 116, 297.

Scammoninsäure oder *Scammonsäure*. — Entsteht beim Auflösen von Jalappin in wässrigen Alkalien oder alkalischen Erden unter Aufnahme von 3 At. Wasser.

Darstellung. Man erhitzt Jalappin mit Barytwasser zum Kochen, bis sich alles gelöst hat und die Lösung nicht mehr durch Säuren gefällt wird, entfernt den Baryt durch Schwefelsäure, die überschüssige Schwefelsäure durch Bleioxydhydrat und gelöstes Blei durch Hydrothion. Das durch Aufkochen von Hydrothion befreite Filtrat lässt beim Verdunsten Jalappinsäure zurück, die, falls sie dabei Färbung angenommen hat, durch Behandeln mit Thierkohle oder durch Kochen mit wenig Bleioxydhydrat und Einleiten von Hydrothion entfärbt werden kann. MAYER. SPIRGATIS. Die hierbei in kleiner Menge auftretende flüchtige Säure wird beim Eindampfen beseitigt, die gleichfalls (zu etwa 1/4 Proc.) auftretende Jalappinolsäure scheidet sich aus der zum Syrup eingedampften wässrigen Jalappinsäure beim Stehen.

Eigenschaften. Durchscheinende, amorphe, glänzendgelbliche, spröde Masse, die erst über 100° erweicht und bei etwa 120° zum trüben Syrup schmilzt. Sehr hygroskopisch. Geruchlos, schmeckt kratzend-süsslich, MAYER, säuerlich-kratzend, hinterher bitter. SPIRGATIS. Reagirt stark sauer.

	Bei 100°.		MAYER. Mittel.	SPIRGATIS. Mittel.
68 C	408	54,62	54,38	54,59
59 H	59	7,89	8,34	8,16
35 O	208	37,49	37,28	37,25
$C^{68}H^{59}O^{35}$	747	100,00	100,00	100,00

MAYER untersuchte aus Jalappenstengeln, SPIRGATIS aus Scammonium erhaltene Jalappinsäure. Ersterer zerlegte auch Jalappinsäure durch gebrochene Fällung mit ammoniakalischem Bleizucker in verschiedene Antheile und fand die aus diesen Niederschlägen wieder abgeschiedene Säure gleich zusammengesetzt.

Zersetzungen. 1. Jalappinsäure zersetzt sich bei etwa 130°, sie *verbrennt* beim Erhitzen auf Platinblech mit heller, russender Flamme. — 2. Ihre conc. wässrige Lösung zerfällt bei längerer Berührung mit rauchender *Salzsäure* in Jalappinol und Zucker, MAYER, die aus Scammonium erhaltene Jalappinsäure bildet statt des Jalappinols Jalappinolsäure. SPIRGATIS. Vergl. VII, 1317. Die gleiche Spaltung scheint durch Emulsin bewirkt zu werden. MAYER. Beim Kochen mit

verdünnten Säuren erhielt MAYER Alphajalappinsäure (VII, 1322). — 3. Wird durch *Salpetersäure* in Ipomsäure (VII, 446) und Oxalsäure verwandelt. — 5. Beim Schmelzen mit *Natronhydrat* werden unter Freiwerden von Wasserstoff Jalappinolsäure und Oxalsäure gebildet. MAYER. SPIRGATIS.

Verbindungen. Jalappinsäure löst sich sehr leicht in *Wasser*. — Sie bildet mit den *Basen* 3 Reihen *Salze*, in denen 1, 2 und 3 At. Wasser durch ebensoviel Atome Metalloxyd ersetzt sind, doch werden leicht Gemenge dieser Salze erhalten. — Sie treibt aus den kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden die Kohlensäure aus. Auch nach dem Neutralisiren mit Alkalien fällt sie kein Metallsalz mit Ausnahme des Bleiessigs. Die jalappinsauren Salze sind amorph.

Jalappinsaurer Baryt. — A. *Drittel-saurer.* — Man kocht Jalappin mit 2 Th. Barythydrat und 4 Th. Wasser 4 bis 6 Stunden (oder man mischt es mit seinem Gewicht Barythydrat, erhält das Gemenge ½ Stunde im Luftbade geschmolzen und erhitzt mit Wasser), leitet in die kochende Lösung Kohlensäuregas, filtrirt, dampft ab und trocknet den Rückstand bei 100° im Luftstrom. — Amorphe, schwach gefärbte Masse, von schwach kratzendem, bittersüssem Geschmack. Schmilzt bei 100° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen unter Aufschäumen. Neutral. Löst sich in Wasser und Weingeist und wird durch Kohlensäure nicht zersetzt. MAYER. SPIRGATIS. Ein Mal erhielt MAYER ein Salz mit 25,65 Proc. Baryt, also mehr als 3 At. haltend, neutral, löslich in Wasser und nicht zersetzbar durch Kohlensäure. — Bei kürzerem oder zu langem Kochen, oder bei längerem Stehen von Jalappin mit Barytwasser werden Salze mit wechselndem Barytgehalt (11,66 bis 22,28 Proc.) erhalten, die bei langem Kochen mit Barytüberschuss zu drittelsaurem Salz werden. MAYER.

	Bei 100°.		MAYER. Mittel.	SPIRGATIS. Mittel.
68 C	408	42,97	42,08	42,26
56 H	56	5,88	5,99	6,02
32 O	256	26,98	27,78	27,50
3 BaO	229,5	24,17	24,15	24,22
$C^{68}H^{56}Ba^{3}O^{35}$	949,5	100,00	100,00	100,00

B. *Einfach.* — Durch Vermischen von wässriger Jalappinsäure mit wenig überschüssigem Barytwasser, Einleiten von Kohlensäure, Erwärmen und Verdunsten des Filtrats. MAYER. Gleicht dem drittelsauren Salz.

	Bei 100°.		MAYER.
68 C	408	50,09	49,74
58 H	58	7,12	7,63
34 O	272	23,40	23,04
BaO	76,5	9,39	9,59
$C^{68}H^{58}BaO^{35}$	814,5	100,00	100,00

Jalappinsaures Bleioxyd. — Frisch gefälltes Bleioxydhydrat löst sich in kochender wässriger Jalappinsäure und bildet ein amorphes, leicht lösliches Salz. Kocht man die wässrige Säure längere Zeit mit überschüssigem Bleioxydhydrat, so wird ein schleimig aufgequollenes, basisches Salz gebildet, unlöslich in Wasser

und sehr schwer löslich in Weingeist. — Die wässrige Säure fällt Bleizucker nicht, aber gibt mit Bleiessig reichlich weisse Flocken. MAYER. SPIRGATIS. Aus der wässrigen Säure fällt ammoniakalischer Bleizucker oder Bleiessig Flocken, die durch öfteres Auflösen in Essigsäure, Fällen mit Ammoniak und Auswaschen gereinigt werden. Sie verlieren nach dem Trocknen über Vitriolöl bei 130° nicht an Gewicht. KELLER.

			KELLER.
68 C	408	38,63	34,55
56 H	56	5,30	5,23
32 O	256	24,24	26,86
3 PbO	336	31,83	33,36
$C^{68}H^{56}Pb^{3}O^{35}$	1056	100,00	100,00

KELLER gibt die Formel $C^{76}H^{64}O^{48}$,4PbO, aber er scheint drittel-saures Salz mit überschüssigem Bleioxyd untersucht zu haben.

Jalappinsäure löst sich in *Weingeist*, schwieriger in *Aether*.

Alphajalappinsäure.

$$C^{56}H^{50}O^{26} = C^{32}H^{29}O^{5},HO,2C^{12}H^{10}O^{10}.$$

W. MAYER. *Ann. Pharm.* 95, 155.

Nicht von MAYER benannt.

Kocht man verdünnte wässrige Jalappinsäure mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure nicht zu lange Zeit, so wird ein Theil der Jalappinsäure vollständig in Jalappinol und Zucker zerlegt, ein anderer, kleiner Theil in Alphajalappinsäure verwandelt, die sich beim Erkalten mit dem Jalappinol als braune, halbkrystallische, weiche Masse ausscheidet. Kocht man diese Masse mit Barytwasser, entfernt nach dem Erkalten den ausgeschiedenen jalappinolsaurem Baryt und engt die Mutterlauge ein, so werden weisse seidenglänzende Nadeln von alphajalappinsaurem Baryt erhalten, während jalappinsaurer Baryt gelöst bleibt. — Man reinigt die Nadeln durch Umkrystallisiren aus Wasser, zerlegt sie in kochendem Wasser gelöst mit Essigsäure und sammelt die nach dem Erkalten herauskrystallisirte Alphajalappinsäure, die man noch durch Waschen, Umkrystallisiren aus essigsäurehaltigem Wasser, Auflösen in Weingeist und Fällen mit heissem Wasser reinigt.

Eigenschaften. Weisse, biegsame Nadeln, unter Wasser seidenglänzend und unter 8° zum schwachgelben, dünnen Oel schmelzbar, das beim Erkalten krystallisch erstarrt. Geruchlos. Schmeckt kratzend, dann süsslich. Schwach sauer.

Ueber Chlorcalcium.			MAYER.
56 C	336	56,56	56,44
50 H	50	8,41	8,79
26 O	208	35,03	34,77
$C^{56}H^{50}O^{26}$	594	100,00	100,00

Zersetzungen. Zersetzt sich beim *Erhitzen* ihres Barytsalzes (oder für sich) unter Aufschäumen und lässt saures braunes Oel übergeben, das beim Erkalten theilweis krystallisch erstarrt. — Verhält

sich gegen verdünnte *Säuren*, beim Kochen mit *Salpetersäure* und beim Schmelzen mit *Kalihydrat* wie Jalappinsäure. Dabei entstehen auf 1 Atom Jalappinol nur 2 At. Zucker, während Jalappinsäure 3 At. liefert. $C^{56}H^{50}O^{26} + 5HO = C^{32}H^{31}O^{7} + 2C^{12}H^{12}O^{12}$.

Löst sich sehr wenig in kaltem, mehr in kochendem *Wasser*.

Alphajalappinsaurer Baryt. — *Darstellung vergl. oben.* — Weisse, glänzende, spröde Krystallnadeln von süsslich-kratzendem Geschmack, leicht ohne Wasserverlust zum dünnen Oel schmelzbar. — Löst sich in Wasser, besonders in kochendem, und in Weingeist.

	Bei 100°.		MAYER.
56 C	336	50,79	50,56
49 H	49	7,40	7,46
25 O	200	30,25	30,32
BaO	76,5	11,56	11,66
$C^{56}H^{49}BaO^{26}$	661,5	100,00	100,00

Alphajalappinsäure löst sich sehr leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Sauerstoffkern $C^{32}H^{24}O^{8}$.

Choloïdansäure.

$$C^{32}H^{24}O^{14} = C^{32}H^{24}O^{8},O^{6}.$$

THEYER u. SCHLOSSER. *Ann. Pharm.* 50, 243.
REDTENBACHER. *Ann. Pharm.* 57, 145.

Bildung. Beim Kochen von Choloïdinsäure, REDTENBACHER, von Galle, THEYER u. SCHLOSSER, mit Salpetersäure neben Cholesterinsäure (VII,519) und anderen Producten.

Darstellung. Man übergiesst Choloïdinsäure mit dem 4- bis 5-fachen Maass concentrirter Salpetersäure, erhitzt, wenn die erste heftige Einwirkung vorüber ist, mit vorgelegtem Kühlapparat unter Zurückgiessen des Uebergegangenen und nöthigenfalls unter Zusatz frischer Salpetersäure, so lange noch rothe Dämpfe gebildet werden, verdünnt den Rückstand in der Retorte mit Wasser und kocht, so dass die flüchtigen Säuren entweichen. Aus dem Rückstand scheidet sich beim Erkalten Choloïdansäure als aufschwimmender, weicher krystallischer Schaum, den man durch Abfiltriren durch Glaspulver von der gelbbraunen Mutterlauge scheidet, mit wenig Wasser abspült und in kochendem Wasser auflöst, wozu wegen Schwerlöslichkeit der Säure viel Wasser oder wiederholtes Auskochen nöthig ist. Die beim Erkalten anschiessenden Krystalle werden, falls sie gelblich sind, durch Umkrystallisiren gereinigt. — Bei nicht hinreichend lange fortgesetztem Kochen mit Salpetersäure wird statt der Choloïdansäure ein Harz erhalten, das durch Kochen mit Salpetersäure in Choloïdansäure übergeht, REDTENBACHER. — THEYER u. SCHLOSSER erhielten durch Erwärmen von Galle mit concentrirter Salpetersäure unter lebhaftem Schäumen eine Lösung, aus welcher sich beim

Erkalten ein körniges Krystallpulver schied. Dieses wurde gesammelt, gewaschen, durch Auflösen in heissem Weingeist und Erkälten in feinen Nadeln erhalten, zur weiteren Reinigung in wässrigem Ammoniak gelöst und aus dem Filtrat durch Schwefelsäure gefällt.

Eigenschaften. Lange, haarförmige Säulen, unter Wasser seidenglänzend, nach dem Trocknen als asbestartige, sehr lockere Haut erscheinend. Wird aus Weingeist in kleinen Körnern erhalten. REDTENBACHER. Wird aus den Ammoniaksalz durch Schwefelsäure als weisses, geschmackloses Pulver gefällt. THEYER u. SCHLOSSER. Reagirt sauer. — Verliert bei 100° nicht an Gewicht.

			THEYER u. SCHLOSSER. Mittel.	REDTENBACHER. Mittel.
32 C	192	58,54	58,83	58,18
24 H	24	7,31	7,76	7,47
14 O	112	34,15	33,41	34,35
$C^{32}H^{24}O^{14}$	328	100,00	100,00	100,00

REDTENBACHER's Formel ist halb so gross und hier der unpaaren Sauerstoffatome wegen verdoppelt.

Die Säure schmilzt beim *Erhitzen*, verkohlt und entwickelt sauren kratzenden Dampf. — Sie *verbrennt* beim Anzünden mit russender Flamme. REDTENBACHER.

Löst sich kaum in kalten, wenig in kochendem *Wasser*. Löst sich unverändert in warmer *Salzsäure* und *Salpetersäure*. REDTENBACHER.

Die chloloïdansauren *Alkalien* sind löslich und nicht krystallisirbar. Sie fällen aus den Lösungen der *Metallsalze* flockige Niederschläge, die sich beim Auswaschen mit Wasser zerlegen. Das Atomgewicht der hypothetisch wasserfreien Säure (dieselbe als einbasisch betrachtet) fand REDTENBACHER im Bleisalz, wenn dieses durch Fällen von Bleizucker mit choloïdansaurem Ammoniak bereitet und mit heissem Wasser gewaschen war, zu 86, im Silbersalz je nach der Art des Waschens zu 129 und 107.

Silbersalz. — Aus dem neutralen Ammoniaksalz und salpetersaurem Silberoxyd. THEYER u. SCHLOSSER.

	Bei 100°.		THEYER u. SCHLOSSER.
32 C	192	29,18	29,59
22 H	22	3,34	3,55
15 O	120	18,24	17,84
3 Ag	324	49,24	49,02
$C^{32}H^{22}Ag^{2}O^{14},AgO$?	658	100,00	100,00

Choloïdansäure löst sich leicht in *Weingeist*. REDTENBACHER.

Verbindungen, 34 At. Kohlenstoff haltend.

Stammkern $C^{34}H^{24}$; *Sauerstoffstickstoffkern* $C^{34}NH^{17}O^{6}$.

Morphin.

$$C^{34}NH^{19}O^{6} = C^{34}NH^{17}O^{6},H^{2}.$$

Sertürner. *A. Tr.* 14, 1, 47; — 20, 1, 99; — *Gilb.* 55, 61; 57, 192; 59, 50.
Seguin. *Ann. Chim.* 92, 225; *N. Tr.* 1, 2, 117.
Robiquet. *Ann. Chim. Phys.* 5, 275; *Gilb.* 57, 163; *Repert.* 4, 67. — *J. Pharm.* 19, 63; *J. Chim. méd.* 9, 71; *Ann. Chim. Phys.* 51, 232; *Ann. Pharm.* 5, 87; *Schw.* 67, 317; Ausz. *Pogg.* 27, 646. — *J. Pharm.* 25, 82.
Göbel. *Repert.* 11, 83.
Pelletier u. Caventou. *Ann. Chim. Phys.* 12, 122.
Pfendler. *Chem. Abhandl. über das Opium.* Wien 1823.
Robinet. *J. Pharm.* 13, 24. — *J. Chim. méd.* 1, 357, 461 und 533; 2, 101.
Duflos. *Nr. Tr.* 10. 1, 3. — *Schw.* 61, 105.
Merck. *Mag. Pharm.* 13, 142; 15, 147. — *N. Tr.* 20, 1, 134. — *Ann. Pharm.* 18, 79; 21, 202; 24, 46.
Geiger. *Mag. Pharm.* 17, 218.
Dumas u. Pelletier. *Ann. Chim. Phys.* 24, 183.
Pelletier. *Ann. Chim. Phys.* 50, 240; *J. Pharm.* 18, 597; *Ann. Pharm.* 5, 150; *N. Tr.* 26, 1, 242; Ausz. *Pogg.* 27, 639. — *J. Pharm.* 21, 557; *N. Br. Arch.* 5, 158; *Ann. Pharm.* 16, 27. — *Ann. Chim. Phys.* 63, 185; *Ann. Pharm.* 22, 120. — *J. Pharm.* 24, 164; *J. pr. Chem.* 14, 180; *Ann. Pharm.* 29, 56.
Liebig. *Pogg.* 21, 16. — *Ann. Pharm.* 26, 42; *Ann. Chim. Phys.* 47, 165.
Regnault. *Ann. Pharm.* 26, 23; *Ann. Chim. Phys.* 68, 131.
Riegel. *Jahrb. pr. Pharm.* 11, 103. — *N. Br. Arch.* 58, 285.
Laurent. *N. Ann. Chim. Phys.* 19, 361; *Ann. Pharm.* 62, 97; *J. pr. Chem.* 40, 402.
Lefort. *N. J. Pharm.* 40, 97; *Pharm. Viertelj.* 11, 243; Ausz. *Anal. Zeitschr.* 1, 134.
Guibourt. *N. J. Pharm.* 41, 1, 97 u. 177; *Pharm. Viertelj.* 11, 489.

Morphium. — 1804 von Sertürner und angeblich auch von Seguin entdeckt, dessen 1804 dem Institut vorgelegte Abhandlung indess erst 1814 gedruckt erschien. Vergl. IV, 151; die Verhandlungen über die Priorität der Entdeckung: (*Gilb.* 65, 383; Ausz. *J. Pharm.* 16, 179).

Ueber Pelletier's *stickstoffhaltiges Hartharz*, *Fett* und *Kautschuk* aus Opium siehe *Ann. Chim. Phys.* 50, 275; über Sertürner's *Oxymorphium Ann. Pharm.* 29, 222. Letzteres ist ein harzartiges Extract, welches erhalten wird, wenn man den wässrigen Opiumauszug mit Ammoniak fällt, das Filtrat abdampft, von den Krystallen trennt und mit Weingeist auszieht, wo es beim Verdunsten des Weingeistes zurück bleibt. — Eine aus Opium dargestellte *Thebomilchsäure*, sowie deren Kupfer- und Morphinsalz fanden sich 1862 auf der Londoner Ausstellung, ohne dass etwas über dieselbe bekannt geworden wäre (*N. Repert.* 11,519).

Opiumbestandtheile, deren Formel nicht bekannt ist, sind im Anhange zu Morphin abgehandelt.

Vorkommen. Im Opium, dem durch Einschnitte in die Kapseln gewonnenen und an der Luft verdickten Milchsaft des weissen, schwarzen oder purpurrothen Mohns, ganz oder theilweis als mekonsaures Salz. Es sind (nach Guibourt) 6 Opiumsorten zu unterscheiden. a. *Anatolisches* (sogen. *Smyrnaer*). Dasselbe hält im getrockneten Zustande durchgängig 12 bis 14 Proc. Morphin (Maxim. 21,46, Minim. 11,7 Proc.), solches welches weniger hält, ist als gefälscht anzusehen. Guibourt. Merck fand im frischen Smyrnaer Opium bis zu 13,5 Proc., in anderen Fällen 3 bis 12 Proc., A. Petit 3 bis 17, Mulder im getrockneten Opium 3,3 bis 12 Proc.; zwischen diesen Zahlen schwanken auch die meisten übrigen Angaben. — b. *Aegyptisches*. Hält nach dem Trocknen 5,8 bis 6,6 Proc., ein Mal wurden 12,2 Proc. Morphin gefunden, Guibourt; nicht getrocknet hält es 6 bis 7 Proc. Merck. — c. *Persisches*. Guibourt fand im getrockneten 11,37 Proc. Morphin, 8,37 Narcotin, Merck höchstens 1 Proc. Morphin. — d. *Ostindisches*. Getrocknet hält es 5,3 bis 7,7 Proc. Morphin. Guibourt. de Vry (*N. J. Pharm.* 17, 439), welcher in 21 Sorten Spuren bis höchstens 9,2 Proc. Morphin fand, scheint ostindisches Opium untersucht zu haben. Bengalisches Opium mit 23 bis 25 Proc. Wasser hielt 1,75 bis 3,5 Proc. Morphin (0,75 bis 3,5 Proc. Narcotin), solches von Patna mit 13 Proc. Wasser 10,75 Proc. Morphin, 6 Proc. Narcotin, solches aus anderen bengalischen Districten bei 23 Proc. Wassergehalt 4,5 Proc. Morphin, 4 Proc. Narcotin. O'Shaughnessy. Frisch gesammelter Mohnsaft Bengalen's hielt nach Eatwell (*Pharm. J. Trans.* 11, 269, 306 und 359; *Ann. Pharm.* 84, 385) 0,555 Proc., nach Abzug von Wasser 1,4 Proc. Morphin, derselbe Saft bei 96° getrocknet oder langsam in offenen Schalen verdunstet hielt 2,49 und 2,61 Proc., nach Abzug von Wasser 3,1 und 2,9 Proc. Morphin. Da hiernach der frische Mohnsaft auch nach Abzug von Wasser weniger Morphin enthalten müsste, als der eingetrocknete, so vermuthet Eatwell eine Bildung von Morphin nach dem Einsammeln. — e. *Europäisches*. Im trocknen Opium, welches 1829 und 1830 bei Erfurt von blauem Mohn gesammelt war, fand Biltz 16,6 und 20 Proc., in solchem von weissem Mohn 6,85 Proc. Morphin. — Französische Sorten hielten getrocknet im Mittel 17,7 Proc. Morphin (Maxim. 22,9; Minim. 14,8). Guibourt. Bei Brest 1852 gesammeltes Opium hielt 8,2 Proc., Roux (*Compt. rend.* 40, 130), 1853 bei Amiens gesammeltes hielt 14,75, 1854 daselbst gesammeltes 16 Proc. Morphin. Descharmes u. Benard (*Compt. rend.* 40, 34). — f. *Algierisches*. Im Algier 1844 und 1845 cultivirter Mohn lieferte Opium, dessen Gehalt an Morphin von der Varietät der Pflanze und vom Grade der Reife abhing. Bestimmungen, bei welcher Aubergier mit Kohle entfärbte, also vielleicht zu wenig Morphin erhielt (*Lieb. Kopp* 1847 u. 1848, 623), ergaben folgende Resultate für Opium mit 7,6 Proc. Wasser (*N. Ann. Chim. Phys.* 20, 303).

Weisser Mohn 1844	1. Erndte	5/11. Juli	8,57	Proc.
	2. „	17/20. „	1,52	„
Rother Mohn		11/13. „	10,69	„
Weisser Mohn	1. „	9. „	6,63	„
	2. „	28. „	5,53	„
	3. „	13. Aug.	3,27	„
Rother Mohn	1. „	21. Juli	10,37	„
1845	2. „	26. „	10,69	„
	3. „	16. Aug.	11,23	„
Purpurrother Mohn	1. „	29/30. Juli	17,83	„
	2. „	21. Aug.	14,78	„

Die reifen und unreifen Mohnköpfe halten Morphin, Tilloy (*J. Chim. méd.* 3, 22), Winckler, ebenso die von *Papaver Rhoeas*. Filhol (*N. J. Pharm.* 2, 150). Es findet sich in allen einzelnen Theilen des weissen Mohns (den Kapseln, Blättern, Zweigen, Samen) in den verschiedenen Perioden der Vegetation, am meisten unmittelbar vor der Reife. Meurein (*N. J. Pharm.* 23, 176 und 262). Winckler fand in reifen trocknen Mohnköpfen Morphin und Narcotin (*Repert.* 39, 468), später (*Repert.* 59, 1) auch Narceïn, in *frischen* fast reifen

Mohnköpfen keine Spur Morphin, aber Narcotin und Codeïn oder Thebaïn (*Repert.* 51, 211; 53, 289). — Vergl. VIII, 40.

Darstellung. Aus Opium. A. *Falls nur oder hauptsächlich Morphin erhalten werden soll.* — Man kocht 20 Th. in Scheiben zerschnittenes Opium mit 60 Th. Wasser 1/2 Stunde oder so lange, bis alle Scheiben aufgeschlossen sind, kolirt, presst den Rückstand aus und behandelt ihn noch 2 Mal mit frischem Wasser auf dieselbe Weise. Die vereinigten Auszüge engt man auf die Hälfte ein, trägt sie in einen aus 5 Th. Kalkhydrat und 40 Th. Wasser bereiteten kochenden Kalkbrei, lässt 1/4 Stunde kochen, kolirt, presst den rückständigen Kalk aus und kocht ihn noch 2 Mal, jedes Mal mit 50 Th. Wasser aus. Nachdem die sämmtlichen kalkhaltigen Flüssigkeiten auf 40 Th. eingeengt und hierauf bei Siedhitze mit 2 Th. Salmiak versetzt sind, erhitzt man sie 1 Stunde oder so lange noch Ammoniak entweicht, erkältet und sammelt nach 8 Tagen das in braunen Körnern anschiessende Morphin, von dem die Mutterlauge nach dem Einengen und Hinstellen noch mehr liefert. Es wird durch Waschen mit kaltem Wasser, Auflösen in Salzsäure, nochmaliges Kochen mit überschüssiger Kalkmilch und Fällen mit Salmiak gereinigt. MOHR's *Methode* (*Ann. Pharm.* 35, 120; *Repert.* 71, 289). Dieselbe stützt sich auf Beobachtungen von THIBOUMERY, COUERBE u. PELLETIER und ist hier nach WITTSTEIN (*Repert.* 72, 336; *Darstellung und Prüfung*, München 1845) wiedergegeben. — COUERBE fällt das Morphin aus der kalkhaltigen Lösung durch Salzsäure (oder durch Einleiten von Kohlensäure), wodurch es aber weniger krystallisch als durch Salmiak erhalten wird. MOHR. Der beim Abdampfen der Kalklösung sich bildende kohlensaure Kalk reisst Morphin nieder, das durch Auskochen mit Weingeist gewonnen werden kann. WITTSTEIN. Daher löst HERZOG (*N. Br. Arch.* 33, 158) bei der Reinigung in kalter Kalilauge, schüttelt diese Lösung mit Thierkohle und fällt sie mit Salmiak. — Der rückständige Kalk tritt an kochenden Weingeist Thebaïn ab. THIBOUMERY.

Die zahlreichen übrigen Darstellungsweisen weichen von einander ab, in Bezug auf das *Ausziehen*, die *Fällung* und die *Reinigung* des Morphins.

1. *Ausziehen.* Kaltes oder das bei der Ausführung bequemere kochende Wasser entzieht dem Opium in der Regel alles Morphin, BILTZ (*N. Tr.* 23, 1, 292), MOHR, so dass die Anwendung von essigsäurehaltigem Wasser (SERTÜRNER, DUFLOS, WINCKLER, STAPLES) oder die von salzsäurehaltigem Wasser (HENRY u. PLISSON, WITTSTOCK, LANGE, MERCK), auch die von Weingeist (GUILLERMOND, TILLOY), welche von den genannten Chemikern vorgeschlagen wurde, als überflüssig angesehen wird. Doch fand DE VRY (*N. J. Pharm.* 17, 439), dass nicht bei jedem Opium alles Morphin und in einem Falle, dass nur Spuren davon in das wässrige Extract übergingen. Auch nach SERTÜRNER, BERZELIUS und PETIT entzieht Säure dem mit Wasser erschöpften Opiummark noch etwas Morphin. — Weingeist oder Säuren können einen grösseren Theil des Narcotins in Lösung bringen, während beim Ausziehen mit Wasser der Regel nach das meiste Narcotin im Rückstande bleibt. Vergl. VII, 1070. — Ausziehen mit kochsalzhaltigem Wasser empfiehlt ROBINET. BLEY u. DIESEL (*N.*

Br. Arch. 39, 440), die übrigens MOHR's Weise den Vorzug geben, wenden Salzsäure zum Ausziehen an, weil dabei Pressen und Koliren leichter erfolgt. — BLONDEAU (*J. Chim. méd.* 6, 97; *Br. Arch.* 37, 108) versetzt das mit Wasser übergossene Opium durch Zusatz von 1/10 Honig und von Hefe in Gährung und kolirt erst nach beendigter Gährung. Vergl. den Bericht über dieses Verfahren von GUIBOURT u. ROBIQUET (*J. Chim. méd.* 10, 100).

2. *Fällung.* Ammoniakwasser wird meistens zum Fällen des Opiumauszuges angewandt, es fällt nach WINCKLER (*Repert.* 59, 5) das Morphin ebenso vollständig wie kohlensaures Natron, doch muss man das überschüssig zugesetzte Ammoniak in einer Schale bei 50° abdunsten lassen. Nach THOMSON und Anderen setzt das vom Ammoniakniederschlage getrennte Filtrat beim Abdampfen und neuem Zusatz von Ammoniak noch Morphin ab, vielleicht dann, wenn man überschüssiges Ammoniak zufügte, oder auch, wenn man nach Verflüchtigung des freien Ammoniaks noch bis zur Zersetzung von Salmiak kochte. — Narcotin und einige andere Stoffe können entweder vor der Fällung des Morphins oder erst bei der Reinigung des Niederschlages beseitigt werden.

BERZELIUS (*Lehrbuch*, 3. Aufl. 6, 274) beseitigt das Narcotin vorher, indem er den essigsauren Auszug zur Trockne abdampft, mit Wasser aufweicht und mit Aether, welcher das Narcotin aufnimmt, auskocht. Aus dem Rückstande scheidet sich beim Verdünnen mit wenig Wasser noch Narcotin, das man abfiltrirt, worauf man aus der Lösung in mehr Wasser das Morphin durch Ammoniak fällt. FAURÉ (*J. Pharm.* 15, 568) beseitigt das Narcotin durch öfteres Eindampfen des wässrigen Auszuges und Wiederlösen, wo es sich mit Harz abscheidet. — WITTSTOCK (*Berzelius' Lehrbuch* 3. Aufl. 6, 276) sättigt den salzsauren Auszug mit Kochsalz, wobei die Flüssigkeit milchig wird und nach einigen Tagen Narcotin in Warzen abscheidet, während Morphin gelöst bleibt (VII, 1071); doch wird leicht ein Theil des Morphin's mit gefällt. WITTSTOCK bei MOHR (*Repert.* 71, 292). BISCHOFF (*Mag. Pharm.* 27, 134). Vergl. über die Reinigung des so gewonnenen Morphins LEVERKÖHN (*Kastn. Arch.* 17, 127). — DUFLOS fällt die färbenden Substanzen aus dem essigsauren Auszuge durch Bleiessig und verfährt weiter nach HOTTOT's Weise. Oder er löst im wässrigen Opiumauszuge 1/8 vom Gewicht des Opiums an 2-fach-kohlensaurem Kali, stellt einige Zeit hin, filtrirt vom erzeugten Niederschlage, der Narcotin hält, ab, kocht das Filtrat, so lange noch Kohlensäure entweicht und stellt 24 Stunden hin, wo das Morphin herauskrystallisirt (*N. Br. Arch.* 29, 68). In ähnlicher Weise reinigt DUFLOS (*Schw.* 61, 117) auch narcotinhaltiges Morphin. — STAPLES (*J. Pharm.* 14, 467; *J. Chim. méd.* 4, 496) fällt den mit Weingeist versetzten Opiumauszug mit Ammoniak, wohl um Harze und Narcotin gelöst zu halten. — PREUSS (*Ann. Pharm.* 26, 93) engt den wässrigen Opiumauszug auf das dreifache vom Opium ein und fällt ihn kochend heiss mit viel überschüssigem Ammoniak, wo die Flüssigkeit dick, zähe und breiartig wird und einen schwarzen pechartigen Niederschlag absetzt, den man aus der Flüssigkeit nimmt. Die hiervon befreite Flüssigkeit setzt jetzt in dem Maasse als das Ammoniak verdunstet gelbliche Morphinkrystalle ab.

Versetzt man den bis auf 2° B. eingedampften Opiumauszug, noch etwas warm, zuerst mit wenig Ammoniak, so dass die Flüssigkeit neutral wird, so fällt braunes Weichharz nieder, so dass überschüssiges Ammoniak aus dem Filtrat nunmehr reineres Morphin fällt. HOTTOT (*J. Pharm.* 10, 475; *Schw.* 42, 461). MERCK. Vergl. ANICHINI (*Brugn. Giorgn.* 20, 7). Nur so gelingt die vollständige Trennung des Weichharzes vom Morphin, falls man nicht das Opiumextract bereits mit Aether behandelte. BERZELIUS. Nach GIRARDIN (*J. Pharm.* 14, 246) hält auch der durch den ersten Ammoniakzusatz erzeugte Niederschlag Morphin, welches, wenn derselbe nicht weiter benutzt wird, verloren geht. GUIBOURT u. ROBIQUET (*J. Chim. méd.* 6, 101) fanden die Reinigung des ersten Niederschlages sehr schwierig, während DUBLANC (*J. Chim. méd.* 4, 537) diese Methode gegen HENRY u. PLISSON in Schutz nimmt, bei richtigem Verhältniss des Ammoniaks falle alles Narcotin mit dem Weichharz nieder. Auch nach PAGENSTECHER (*N. Tr.* 3, 1, 357) fällt Ammoniak anfangs vorzugsweise Narcotin. Das Papaverin scheint sich (nach MERK's Beobachtungen) in diesem ersten Niederschlage zu finden.

Fügt man bei Fällung des Morphins das Ammoniak nur bis zur neutralen Reaction hinzu, so fällt das Morphin theilweis als mekonsaures Salz nieder, daher man überschüssiges Ammoniak anwendet und den Ueberschuss verdunsten lässt. Das aus weingeistiger Lösung durch Ammoniak gefällte Morphin hält mekonsauren Kalk, der sich als saurer im Auszuge findet. GUIBOURT. Versetzt man die aus 15 Unzen Opium und 58 Unzen Weingeist bereitete Tinctur mit 3½ Unzen Ammoniakwasser und filtrirt nach ½ Stunde, so hält der krystallische Niederschlag Narcotin, aber kein Morphin, welches aus dem Filtrat leicht rein zu erhalten ist. RAMDOHR (*Pharm. Zeitschr.* 1854; *N. Repert.* 4, 33).

ROBIQUET wendet statt des Ammoniaks Magnesia zum Fällen des Opiumauszuges an. — Ueber die Anwendung des Kalks vergl. oben, über die des Kalis unten, beide lösen, wenn sie im Ueberschuss angewandt werden, das zuerst gefällte Morphin.

3. *Reinigung.* Da das durch Ammoniak gefällte Morphin Farbstoff, Harze, Narcotin, Thebaïn und Papaverin hält oder enthalten kann, so ist es nach einer der folgenden Weisen zu reinigen. Hierbei ist (meistens) besonders auf die Abscheidung des Narcotins Rücksicht genommen, die der übrigen Stoffe wird, wo sie nicht zugleich erfolgt ist, durch Umkrystallisiren aus Weingeist erreicht. Thierkohle ist zu vermeiden, da sie Morphin aufnimmt, doch erscheint die Anwendung von feuchter, mit Salzsäure gereinigter und nicht wieder geglühter Knochenkohle nach GUTHE's Versuchen weniger unvortheilhaft, als man gemeiniglich annimmt, da er bis zu 8⅔ Proc. Morphin erhielt. Die Entfärbung der sauren Lösung erfolgt leichter als die der weingeistigen. GUTHE (*N. Br. Arch.* 69, 132).

a. Erwärmt man gepulvertes narcotinhaltiges Morphin mit Wasser unter Zutropfen von Essigsäure (oder Salzsäure), bis die Flüssigkeit anfängt Lackmus zu röthen, und filtrirt, so hat sich alles Morphin gelöst und das Narcotin bleibt auf dem Filter, PELLETIER, ROBIQUET (*J. Pharm.* 9, 530), MERCK; auch kann man die Lösung beider Salzbasen in überschüssiger Essigsäure abdampfen, wo das Narcotin seine Säure verliert und krystallisirt, während das essigsaure Morphin grösstentheils unzersetzt bleibt und durch Wasser ausgezogen werden kann. MERCK.

b. Löst man den Niederschlag in salzsaurem (oder schwefelsaurem, PELLETIER) Wasser, so krystallisirt beim Einengen salzsaures (oder schwefelsaures) Morphin, während Farbstoff und Narcotin in der Mutterlauge bleiben und durch Auspressen der Krystalle entfernt werden. LANGE. WITTSTOCK. — Beide Reinigungsweisen (a und b) vereinigen HENRY u. PLISSON (*J. Pharm.* 14, 241) und GREGORY (*Edinb. Méd. and Surg. J.* 107, 331, *J. Pharm.* 19, 278) dahin, dass sie gefälltes Morphin mit schwach salzsäurehaltigem Wasser erwärmen, so lange die Säure noch neutralisirt wird, vom ungelösten Narcotin und Harz abfiltriren und das salzsaure Salz umkrystallisiren.

c. Beim Uebersättigen der salzsauren Lösung von Morphin und Narcotin mit Kalilauge löst sich vorzugsweise das Morphin auf und nur bei viel Kali und längerer Einwirkung auch etwas Narcotin, daher man schnell zu filtriren hat. ROBIQUET. WITTSTOCK.

d. Aether entzieht dem feingepulverten Morphin alles oder fast alles Narcotin. Diese Reinigung gelingt nicht besonders. PELLETIER. MOHR. WINCKLER (*Mag. Pharm.* 9, 281) wendet statt des Aethers Aetherweingeist an.

e. Uebergiesst man den durch Ammoniak gefällten, feuchten oder getrockneten Niederschlag mit kaltem Weingeist von 65 Proc. und lässt 12 Stunden stehen, so nimmt der Weingeist sehr wenig Morphin, aber viel Farbstoff auf. SERTÜRNER. THOMSON (*Thoms. Ann.* 15, 470; *Schw.* 31, 486). CHOULANT (*Gilb.* 56, 343; 59, 412). GIRARDIN (*J. Pharm.* 14, 246). — Hierbei nimmt der Weingeist Morphin, Narcotin, Codeïn und Thebaïn auf. PELLETIER. Vergl. unten.

f. Löst man rohes Morphin in salzsäurehaltigem Wasser und fügt viel überschüssige Salzsäure hinzu, so wird salzsaures Morphin krystallisch gefällt. Man presst, löst in heissem Wasser unter Zusatz von 1/8 Maass des Wassers an Weingeist; fällt mit Am- und reinigt die niederfallenden Blättchen durch Wiederholung dieses Verfahrens. HIRZEL (*Pharm. Zeitschr.* 1851, 6; *Lieb. Kopp* 1851, 467).

g. Erhitzt man das gefällte und gewaschene Gemenge von Morphin und Narcotin mit Wasser und wenig überschüssigem Kupfervitriol, so löst sich das Morphin als schwefelsaures Salz unter Ausscheidung von drittel-schwefelsaurem Kupferoxyd, welches mit dem Narcotin ungelöst bleibt. Man filtrirt, fällt das überschüssige Kupfersalz durch Hydrothion, dann das Morphin durch Ammoniak. DE VRY (*N. J. Pharm.* 17, 439).

Hält der Morphinniederschlag Opianyl, so kann dasselbe nach dem Uebersättigen mit Salzsäure durch Schütteln mit Aether entzogen werden. PELLETIER.

B. *Falls alle wichtigeren Bestandtheile des Opiums gewonnen werden sollen. Analyse des Opiums.* 1. ROBERTSON-GREGORY'S *Methode.*

Man erschöpft zerschnittenes Opium mit Wasser von 38°, verdunstet den Auszug unter Zusatz von gepulvertem Marmor zum Syrup, setzt überschüssigen salzsauren Kalk hinzu und kocht einige

Minuten. Man verdünnt die erkaltete Flüssigkeit mit einer mässigen Menge Wasser, wo sich Harzflocken mit mekonsaurem Kalk und Farbstoff ausscheiden, filtrirt, verdunstet unter Zusatz von einem Stück Marmor zur Krystallisation und trennt die Flüssigkeit vom Bodensatze. Die beim Erkalten und Einengen gewonnenen Krystalle sind durch Auspressen von der schwarzen Mutterlauge zu trennen. ROBERTSON (*J. Pharm.* 19, 158; vergl. daselbst 19, 278). COUERBE engt den wässrigen Opiumauszug im Winter auf 10°, im Sommer auf 15° und weiter ein, setzt 1/8 vom angewandten Opium an salzsaurem Kalk hinzu, erkältet, sammelt und presst die ausgeschiedene Krystallmasse.

Die Krystalle sind ein Gemenge von salzsaurem *Morphin* und *Codeïn*, sie werden durch wiederholtes Umkrystallisiren weiss erhalten und in wässriger Lösung durch Ammoniak zerlegt, wodurch Morphin niederfällt, Codeïn in das Filtrat übergeht und aus diesem durch Einengen und Kochen mit Kalilauge geschieden wird. ROBIQUET. (*N. J. Pharm.* 19, 160; *Ann. Pharm.* 4, 106).

Aus der vom salzsauren Morphin und Codeïn abgepressten schwarzen Mutterlauge gewinnt man *Thebaïn* und *Narceïn* (auch Narcotin, Papaverin und Opianyl) in folgender Weise. a. Man dampft zur Melassendicke ein und verdünnt wieder mit salzsäurehaltigem Wasser, wobei sich eine schwarze ulminhaltige Materie erhebt, die man mit dem Schaumlöffel entfernt. Man versetzt die geklärte Flüssigkeit mit Ammoniak, welches Morphin und Thebaïn als schwarzen Niederschlag fällt (nach dem Trocknen und Zerreiben durch kochenden Aether zu trennen), engt das Filtrat zum dünnen Syrup ein und schüttelt es heftig mit Aether, um hierdurch Opianyl auszuziehen. Die übrige schwarze Flüssigkeit gesteht in der Kälte krystallisch durch Ausscheidung von Narceïn. So lieferten 40 Pfd. Opium 50 Unzen Morphin, 1 1/2 Unze Codeïn, 1 Unze Thebaïn, 1 Unze Opianyl und 6 Drachmen Narceïn. COUERBE (*Ann. Chim. Phys.* 59, 167).

b. Man verdünnt mit Wasser, filtrirt, fällt mit Ammoniak, sondert den Niederschlag von der (das Narceïn enthaltenden) Flüssigkeit und löst ihn in kochendem Weingeist, wo beim Erkalten Narcotin und Papaverin krystallisiren. Die Mutterlauge lässt beim Verdunsten dunklen amorphen Rückstand, welches alles Thebaïn neben wenig Narcotin und viel Harz hält. Man behandelt ihn mit heisser verdünnter Essigsäure, versetzt die Lösung bis zur deutlich alkalischen Reaction mit Bleiessig und trennt den Narcotin (Papaverin?) und Harz enthaltenden Niederschlag von der das Thebaïn enthaltenden Lösung, aus welcher man (nach Entfernung des Bleis mit Schwefelsäure) das Thebaïn durch Ammoniak fällt. — Die Narceïn enthaltende Flüssigkeit (vergl. oben) wird mit Bleizucker gefällt, filtrirt, mit Schwefelsäure vom überschüssigen Blei befreit und mit Ammoniak neutralisirt der Verdunstung bei gelinder Wärme überlassen, wo Narceïn krystallisirt. ANDERSON (*Ann. Pharm.* 86, 180). Aus den Mutterlaugen des Narceïns ist noch (nach VII, 380, 3) Opianyl und Papaverin zu erhalten.

2. PELLETIERS *Methode.* Man malaxirt 1 Kilogr. Smyrnaër Opium mit 2 Kilogr. kaltem Wasser zwischen den Händen, lässt absitzen, decanthirt, behandelt den Rückstand noch 4 Mal auf dieselbe Weise, wäscht ihn zuletzt in einem Wasserstrahle und filtrirt. Die wässrige Lösung wird abgedampft, nach dem Wiederaufnehmen mit Wasser und Abfiltriren des ungelöst gebliebenen Narcotins auf 100° erhitzt, mit Ammoniak versetzt und 10 Minuten gekocht, um das überschüssige Ammoniak zu verjagen. Wird sie nunmehr kochend filtrirt, so bleibt auf dem Filter Morphin mit Harz, während aus dem Filtrat viel ziemlich reine Morphinkrystalle anschiessen. Lässt man dagegen langsam erkalten, so erhält man Morphinkrystalle, die in einer Harzkruste vereinigt sind. Man behandelt diese Kruste mit Aether, welcher Narcotin, Opianyl und ölige Materie, aber das Narcotin nur schwierig ganz entzieht, daher man das Morphin noch in schwefelsaures Salz verwandelt, als solches krystallisiren lässt, dadurch vom unkrystallisirbaren schwefelsauren Narcotin scheidet und endlich von der Schwefelsäure trennt. — Die durch Ammoniak vom meisten Morphin befreite Flüssigkeit setzt beim Abdampfen noch etwas davon ab. Man sammelt es, fügt zum Filtrat Barytwasser, wodurch Mekonsäure und brauner Farbstoff niederfallen und trennt beide durch kochenden Weingeist. Das barythaltige Filtrat wird durch kohlensaures Ammoniak vom Baryt befreit und zum dicken Syrup verdunstet, der nach mehrtägigem Stehen in der Kälte zum Krystallbrei gesteht.

Man lässt abtropfen, presst stark zwischen Leinen und kocht den Presskuchen mit Weingeist von 40° aus, wodurch Narceïn entzogen wird, durch öfteres Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Weingeist mit Hülfe von Thierkohle zu reinigen. Hält es so noch Opianyl, so wird dieses durch Behandeln mit Aether entzogen. Das übrige Opianyl bleibt a. in der vom Narceïn abgepressten Mutterlauge; b. in den Mutterlaugen, die beim Umkrystallisiren des Narceïns erhalten wurden und c. in dem in Weingeist unlöslichen Theil des Presskuchens. Es wird aus allen diesen Materien durch Schütteln mit Aether gewonnen, aber bedarf bei a. noch einer Reinigung durch Auflösen in kochendem Wasser, wobei etwas vom Aether mitaufgenommenes Fett und Narcotin ungelöst bleiben, die sich dann noch durch Salzsäure trennen lassen. Nachdem der in Weingeist unlösliche Theil des Presskuchens (c) so vom Opianyl befreit ist, löst er sich beim Uebergiessen mit Wasser bis auf etwas Opiummark, die wässrige Lösung hält eine Säure, braunen Farbstoff und Gummi. PELLETIER.

Da es bei diesem Verfahren vorkommt, dass die Flüssigkeit, aus welcher Morphin, Mekonsäure und der überschüssige Baryt entfernt sind, nach dem Eindampfen zum Syrup schimmelt, oder falls weiter eingeengt wurde, wegen zu grosser Zähigkeit nicht krystallisirt, so behandelt PELLETIER später (*J. Pharm.* 21, 557; *Ann. Pharm.* 16, 27) dieselbe zur Gewinnung von Morphin, Codeïn, Narceïn und Opianyl in folgender Weise. Man übersättigt mit Salzsäure, verdunstet zum Syrup, lässt denselben in der Kälte stehen, bis er zum Krystallbrei erstarrt ist, presst die Krystalle und reinigt sie durch Auflösen in warmem Weingeist von 36° B., wo Kautschuk und Extractivstoffe zurückbleiben, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist und durch Entfärben ihrer wässrigen Lösung mit Kohle. Die so gewonnenen Krystalle halten Morphin, Codeïn, Narceïn als salzsaure Salze und Opianyl, dieselben Stoffe bleiben auch in der abgepressten Mutterlauge. a. Man behandelt die *Krystalle* mit Wasser von 50°, bis sich $^9/_{10}$ gelöst haben und noch $^1/_{10}$, hauptsächlich Narceïn ungelöst ist. Dieses wird vom anhängenden salzsauren Morphin durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, von einer Spur Opianyl durch Aether befreit. — Die Lösung der $^9/_{10}$ wird eingedampft und durch Aether vom Opianyl befreit, es bleiben salzsaures Morphin und Codeïn, durch Ammoniak und Kali zu trennen. — b. Die abgepresste schwarze *Mutterlauge* scheidet, wenn sie zum weichen Extract eingedampft und mit Weingeist von 24° B gemischt wird, Ammoniak-, Kalisalze und Extractivstoffe aus, die man abfiltrirt. Das Filtrat nochmals mit Weingeist, aber von 38 bis 40° gemischt, lässt eine schwarze Materie fallen, welche das Narceïn mit niederreisst und welcher man dasselbe durch Auskochen mit Weingeist entzieht. Es bleiben im Filtrat noch Morphin, Codeïn und Opianyl, wie oben zu scheiden.

Das mit kaltem Wasser erschöpfte Opiummark tritt gleich dem ganzen Opium an Aether Narcotin, Fett (oder Weichharz) und Kautschuk ab. Wird es mit warmem Weingeist von 36° erschöpft, so nimmt dieser Gummi, Opiumharz, Fett und vorzüglich Narcotin auf, nach dieser Behandlung entzieht Aether noch Fett, Narcotin und Kautschuk. Dem nunmehr bleibenden Rückstande kann durch Steinöl nichts mehr, durch Wasser nur eine Spur Gummi entzogen werden, während Holzfasser und Bassorin zurückbleiben. PELLETIER (*Ann. Chim. Phys.* 50, 240).

3. MERCK (welcher von der Ansicht ausgeht, dass Codeïn und Thebaïn als Salze im Opium vorkommen und in diesem Zustande nicht in Aether löslich sind) erschöpft gepulvertes Opium 1. mit kochendem Aether, welcher Narcotin, Opianyl und klebrige Materie auszieht; erwärmt 2. den Rückstand mit wenig Wasser und kohlensaurem Kali und kocht ihn nochmals mit Aether aus, wodurch nunmehr Codeïn, Thebaïn, Porphyroxin und Federharz in Lösung gehen; und kocht 3. das 2 Mal mit Aether behandelte Opium mit Weingeist aus, um das Morphin zu gewinnen. — Der beim Verdunsten des ersten ätherischen Auszugs bleibende Rückstand gibt an kochendes Wasser Opianyl, dann an kochenden Weingeist Narcotin ab. — Der zweite ätherische Auszug wird gleichfalls verdunstet; der Rückstand mit verdünnter Salzsäure übergossen, scheidet Harz ab, während Codeïn, Thebaïn und Porphyroxin in Lösung gehen und durch Ammoniak, welches nur Thebaïn und Porphyroxin fällt, geschieden werden. Man fällt das Codeïn aus dem ammoniakalischen Filtrat durch Aetzkali, löst andererseits Thebaïn und Porphyroxin in Aether, verdunstet und übergiesst mit Weingeist, der Porphyroxin rasch löst, Thebaïn zurücklässt. — Das Morphin des weingeistigen Auszuges wird durch Verdunsten, Auflösen in verdünnter Essigsäure und Fällen mit Ammoniak erhalten. MERCK (*Ann. Pharm.* 21, 201).

4. RIEGEL erschöpft gepulvertes Opium nacheinander mit kochendem Aether und mit Wasser und erhält so eine ätherische Lösung, aus welcher Opianyl Narcotin, Porphyroxin (neben Kautschuk, Harz und Fett) und eine wässrige, aus welcher Morphin, Codeïn, Mekonsäure, Thebaïn und Narceïn gewonnen werden.

a. *Behandlung der ätherischen Lösung.* Man destillirt den Aether ab, und kocht die braune salzige Masse mit Wasser aus, welches besonders *Opianyl* aufnimmt, durch öfteres Auflösen in Aether und Wasser zu reinigen. Das mit Wasser erschöpfte ätherische Extract gibt an kochenden Weingeist Narcotin und Porphyroxin ab, während Kautschuk, Harz und Fett ungelöst bleiben. Zur Trennung des Narcotins vom Porphyroxin befördert man den weingeistigen Auszug zur Krystallisation, löst die Krystalle in kochendem (salzsäurehaltigem? Kr.) Weingeist, fällt mit Ammoniak, löst den Niederschlag in verdünnter Salzsäure und verdunstet die Lösung zum Syrup, der nach längerer Zeit am trocknen Orte zu einer nadeligen Masse erstarrt, aus welcher *Narcotin* zu gewinnen. Die abgepresste Mutterlauge wird mit überschüssigem Ammoniak gefällt, wodurch ein Niederschlag erhalten wird, aus dessen weingeistiger Lösung beim Verdunsten *Porphyroxin* in glänzenden Nadeln anschiesst.

b. *Behandlung der wässrigen Lösung.* Man versetzt die eingeengte Lösung mit $^1/_6$ vom angewandten Opium an Chlorcalcium, kocht einige Zeit, lässt erkalten und sammelt die ausgeschiedene Krystallmasse (a) von mekonsaurem Kalk, salzsaurem Morphin und Codeïn. Sie wird mit kaltem Wasser ausgezogen, wobei *mekonsaurer Kalk* zurückbleibt; die wässrige Lösung eingeengt und dabei mit kohlensaurem Kali abgestumpft scheidet noch mehr mekonsauren Kalk aus und erstarrt nach dessen Entfernung durch Krystallisation von salzsaurem *Morphin* und *Codeïn*, mit Ammoniak zu trennen. Der von der Krystallmasse (a) getrennte schwarze Syrup wird mit salzsäurehaltigem Wasser verdünnt, vom zähen Gummiharz abfiltrirt und mit Ammoniak gefällt, wobei *Morphin* und *Thebaïn* niederfallen, durch Aether, welcher letzteres aufnimmt, zu trennen. Das ammoniakalische Filtrat, abgedampft und erkältet, scheidet Krystalle von Narceïn aus. RIEGEL (*Jahrb. pr. Pharm.* 11, 103).

Bestimmung des Morphins im Opium. Man zerreibt 15 Gramm zerschnittenes Opium mit 60 Gr. Weingeist von 71 Proc., seiht durch Leinen, presst und behandelt den Rückstand nochmals mit 40 Gr. Weingeist ebenso. Die weingeistige Tinctur mit 4 Gr. Ammoniakwasser gemischt, scheidet in 12 Stunden Morphin- und Narcotinkrystalle ab, die man sammelt, mehrmals mit Wasser wäscht und in Wasser vertheilt, wo die des Narcotins als leichter in Wasser suspendirt bleiben und von denen des Morphins, welche sich zu Boden gesetzt haben, decanthirt werden können. Guillermond (*N. J. Pharm.* 16, 17; *Pharm. Centr.* 1849, 720; *Lieb. Kopp* 1849, 607). Riegel (*Jahrb. pr. Pharm.* 23, 202) entfernt das mitgefällte Narcotin durch Waschen mit Aether oder mit Chloroform. Da der von Guillermond angewandte Weingeist nicht zum Erschöpfen des Opiums hinreicht, auch 12-stündiges Hinstellen nicht zum vollständigen Herauskrystallisiren genügt, Reveil, Guibourt, so behandelt letzterer getrocknetes und gepulvertes Opium, oder auch das wässrige Extract des Opiums mit Weingeist, den er kalt oder warm anwendet, aber jedenfalls 24 Stunden zur Ausscheidung von Harz, Wachs und einem Theil des Narcotins in der Kälte stehen lässt. Man zieht die Tinctur mit der Pipette ab, wäscht den Rückstand mit Weingeist und fällt mit etwas überschüssigem Ammoniak. Das nach dem Abdunsten des überschüssigen Ammoniaks und vollständigem Auskrystallisiren gesammelte Morphin ist nacheinander mit Weingeist von 50, dann von 40 Proc., endlich mit Aether zu waschen. Auch kann man das aus 20 bis 30 Gramm Opium mit kaltem Wasser bereitete Extract wieder in kaltem Wasser lösen, mit Ammoniak fällen, den nach 36 Stunden gesammelten Niederschlag mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist von 40 bis 50 Proc. waschen und aus kochendem Weingeist von 85 Proc. krystallisiren lassen. Guibourt. Vergl. über Bestimmung des Morphins ferner: Fordos (*Compt. rend.* 44, 1256; *N. J. Pharm.* 32, 101; *Chem. Centr.* 1857, 589; *Lieb. Kopp* 1857, 603); Meurein (*N. J. Pharm.* 23, 176 und 262); L. Kieffer (*Ann. Pharm.* 103, 271; Ausz. *J. pr. Chem.* 73, 55; *Chem. Centr.* 1857, 925; *N. J. Pharm.* 32, 455); A. Petit (*N. J. Pharm.* 43, 45); eine ältere Methode von Guillermond siehe *J. Pharm.* 14, 436.

Ueber Auffindung und Erkennung von Morphin bei Vergiftungen siehe Lassaigne (*Ann. Chim. Phys.* 25, 102); Mermer (*J. Chim. méd.* 23, 12); Stas (*N. J. Pharm.* 22, 281; *J. pr. Chem.* 55, 232; *Jahrb. pr. Pharm.* 24, 313; *Lieb. Kopp* 1851, 640); Flandin (*Compt. rend.* 36, 517; *J. pr. Chem.* 59, 185); Otto (*Ann. Pharm.* 100, 46); v. Uslar u. J. Erdmann (*Ann. Pharm.* 120, 121; *Krit. Zeitschr.* 5, 13); J. Erdmann (*Ann. Pharm.* 122, 360; *Krit. Zeitschr.* 5, 466).

Eigenschaften. Das krystallisirte Morphin (siehe unten) geht durch Erhitzen auf 120° unter Wasserverlust in wasserfreies Morphin über und schmilzt dann leicht zum farblosen Oel, das beim Erkalten krystallisch erstarrt. Sertürner. Duflos. Geruchlos, geschmacklos, Sertürner, im feingepulverten Zustande (oder in Lösung) sehr bitter. Geiger. Wirkt heftig betäubend. Geht nach Lefort bei anhaltenden Gaben in den Harn über, nach J. Erdmann wird es bei grösseren Gaben im Magen und den Gedärmen gefunden, aber scheint bei kleineren Gaben im Körper zersetzt zu werden, so dass nur noch Spuren wieder erhalten werden (*Ann. Pharm.* 122, 360). Beim Opiumrauchen wird ein Theil des Morphins unzersetzt verflüchtigt. Descharmes u. Benard (*Compt. rend.* 40, 34). — Reagirt in heisser wässriger oder weingeistiger Lösung alkalisch auf Curcuma, Rhabarber, Fernambuk und geröthetes Lackmus, Sertürner, grünt jedoch Malventinctur nicht. Guibourt (*J. Pharm.* 9, 382). — Molecularrotation links, in schwefelsaurer, salzsaurer oder salpetersaurer Lösung $[\alpha]r = 89°8$, nahezu ebenso gross in weingeistiger, kleiner in ammoniakalischer

([α]r = 71°47) oder in alkalischer Lösung ([α]r = 45°22). BOUCHARDAT (*N. Ann. Chim. Phys.* 9, 221).

Getrocknet.				PELLETIER u. DUMAS.	REGNAULT.	LIEBIG.	HENRY u. PLISSON.	WILL.	LAURENT.
34	C	204	71,58	71,13	71,65	71,37	71,60	71,40	71,61
	N	14	4,91	5,53	5,01	4,99	4,72		
19	H	19	6,67	7,61	6,85	6,37	6,80	6,72	6,62
6	O	48	16,84	15,73	16,49	17,27	16,88		
$C^{34}NH^{19}O^{6}$		285	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00		

So nach LAURENT, LIEBIG's Formel hält 1 At. Wasserstoff weniger. — REGNAULT's Formel ist $C^{35}NH^{20}O^{6}$. — Isomer mit Piperin (VII, 490).

Zersetzungen. 1. Liefert bei der *trocknen Destillation* kohlensaures Ammoniak, brenzliches Oel und Kohle. SEGUIN. — 2. Ueber den Schmelzpunct hinaus erhitzt, färbt es sich purpurn, MERCK, und gesteht beim Erkalten zur schwarzen harzähnlichen Masse, BRACONNOT; bei stärkerem Erhitzen an der Luft stösst es harzig riechenden Dampf aus und *verbrennt* dann schnell mit lebhafter, rother, stark russenden Flamme, voluminöse, leicht verbrennliche Kohle lassend. — 3. In Wasser gelöstes Morphinsalz wird durch den *electrischen Strom* heftig wie durch heisse conc. Salpetersäure zersetzt. ROCHLEDER u. HLASIWETZ (*Wien. Acad. Ber.* 5, 447). — 4. Mit *Schwefel* zusammengeschmolzen entwickelt Morphin im Augenblick der Vereinigung Hydrothion. SERTÜRNER.

5. Beim Zusammenreiben von Morphin mit *Jod* werden rothbraune Gemenge, vielleicht von Jodmorphin erhalten, die nicht nach Jod riechen. Sie färben sich nach einigen Stunden violettbraun bis schwarz, entwickeln Jodgeruch und halten dann Hydriod-Morphin und ein Zersetzungsproduct des Morphins. PELLETIER.

Das violettbraune Gemenge löst sich nicht in kaltem Wasser, bei 1/4 Th. Jod bildet es mit viel kochendem Wasser eine neutrale, bei 1/2 Th. Jod eine saure Lösung, die viel Hydriod-Morphin hält. Aus Morphin und gleichviel Jod wird eine in kochendem Weingeist völlig lösliche, saure Masse erhalten, die bei freiwilligem Verdunsten eine rothbraune Materie, dann noch Krystalle von Hydriod-Morphin absetzt. Die braunrothe Materie hält 35,34 Proc. Jod, [Hiernach gibt GERHARDT (*Traité* 4, 38) ihr die Formel $2C^{34}NH^{19}O^{6}$,3J, Rechn. = 40,1 Proc. J.] sie löst sich in verdünnten Säuren und Alkalien erst beim Kochen und fällt beim Erkalten wieder nieder. Wird sie unter Wasser mit Hydrothion behandelt, so löst sie sich grösstentheils zur wasserhellen Flüssigkeit, aber schlägt sich beim Verdunsten wieder nieder, Ammoniak fällt wenig morphinfreien, bitteren Niederschlag unter schmutzig-rother Färbung der Flüssigkeit. Mit Quecksilber und Weingeist zusammengerieben bildet sie Halb-Jodquecksilber, aus welchem Weingeist organische Materie und Jodquecksilber aufnimmt. — Aehnliche Producte erzeugt Jod mit schwefelsaurem Morphin, sowie Chlor beim Einleiten in Hydriod-Morphin. PELLETIER (*Ann. Chim. Phys.* 63, 185; *Ann. Pharm.* 22, 120). — Morphin färbt sich im Joddampfe röthlichgelb, DONNÉ, essigsaures Morphin färbt sich beim Reiben mit 1/10 Jod rostbraun, VOGET, wässriges essigsaures Morphin erzeugt mit wenig Jodtinctur braunrothen Niederschlag, der beim Umrühren verschwindet, mit viel Jodtinctur reichlichen, schwerlöslichen Niederschlag. MERCK. Kaltes wässriges Morphin wird durch Jodwasser nicht verändert. DUFLOS.

6. Morphin färbt sich im *Bromdampfe* blass pomeranzengelb. DONNÉ. Bromwasser fällt aus 1-procentigen oder stärkeren Lösungen gelben Niederschlag, beim Umrühren mit blassgelber Färbung verschwindend. DUFLOS. Essigsaures Morphin wird durch Bromtinctur, MERCK, wässriges Morphin durch Bromwasser nicht verändert. DUFLOS. — 7. In Wasser vertheiltes Morphin färbt sich beim Einleiten von *Chlorgas* orangegelb, dann hellroth und löst sich jetzt; mehr Chlor färbt die rothe Flüssigkeit wieder gelb und scheidet Flocken aus, welche Harz und schwarze Materie halten, während Ammoniak das Filtrat kaum noch fällt. PELLETIER. (*J. Pharm.* 24, 164; *Ann. Pharm.* 29, 56). Morphin löst sich in Chlorwasser mit gelber Farbe, die durch Ammoniak ohne Fällung dunkelbraunroth wird. BRACONNOT. So färben sich auch wässrige Morphinsalze mit Chlor, LEPAGE (*J. Pharm.* 26, 140), SOUBEIRAN u. HENRY (*J. Pharm.* 22, 134), aber kaltes wässriges Morphin, DUFLOS, und essigsaures Morphin in 500 Th. Wasser gelöst, MERCK, werden durch Chlorwasser nicht verändert. Hydrothion-Ammoniak macht die gelbe Färbung zum Theil verschwinden. DUFLOS. — Wässriger *Chlorkalk* färbt Morphin gelb, dann schnell violettbraun, bei weiterem Zusatz wieder gelb und löst es in zersetzter Gestalt, ROBINET; er färbt Morphinsalze dunkelorange. DUFLOS. — Morphin färbt sich im Dampfe des *Chlorjods* braungelb. DONNÉ.

7a. Verschluckt bei längerer Berührung mit *Ammoniak* Sauerstoff und zersetzt sich. GUIBOURT. Die Lösung in Ammoniak und rascher noch die in Natronlauge färbt sich dunkelbraun. BOUCHARDAT. Beim Erhitzen färbt sich die Lösung in *Kalilauge* braun, beim Abdampfen roth, zuletzt zinnoberroth, bläht sich mit Geruch nach verbranntem Horn stark auf und lässt cyankaliumhaltige Kohle. DUFLOS. Ueberschüssiges Kalihydrat entwickelt bei 200° Methylamin. WERTHEIM (*Wien. Acad. Ber.* 4, 33; *Ann. Pharm.* 73, 210).

8. Morphin färbt sich beim Uebergiessen mit kaltem *Vitriolöl* nicht, RIEGEL, FRESENIUS, GUY, schmutziggelb oder grau, MERCK, SCHLIENKAMP, beim Erhitzen braun. GUY. Es löst sich schnell in Vitriolöl mit grüner, schmutziggrauer, brauner oder weinrother Farbe, je nach der dabei innegehaltenen Temperatur; zum Auftreten der rothen Färbung ist die meiste Wärme und Wasserzusatz nöthig. DUFLOS. In erhitztes Vitriolöl eingetragen, entwickelt es viel schweflige Säure und bildet eine dickflüssige Lösung, die sich mit Wasser entfärbt und ein schwarzes Pulver abscheidet. DUFLOS. — Beim Erhitzen mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure oder durch wasserfreie Schwefelsäure wird es in Sulphomorphid verwandelt. ARPPE.

9. Concentrirte *Salpetersäure* färbt Morphin roth, dann gelb, PELLETIER u. CAVENTOU, gelbroth, LASSAIGNE, SCHLIENKAMP, RIEGEL, rubinroth, MERCK; erst safrangelb, dann hyacinthroth, welche Farbe durch kohlensaures Natron dunkler wird. DUFLOS. Wässrige Morphinsalze werden gelb, beim Erwärmen pomeranzengelb, beim Kochen mit Salpetersäure wieder heller, v. PLANTA; kaltes wässriges Morphin wird beim Erhitzen orange gefärbt. DUFLOS. Die salpetersaure Lösung entfärbt sich mit Hydrothion oder Hydrothion-Ammoniak, HÜNEFELD (*Schw.* 60, 453); sie färbt sich mit Einfach-Chlorzinn rothbraun. v. PLANTA. — Salpetersäure

erzeugt Kleesäure aus Morphin, SEGUIN, keine Pikrinsäure. LIEBIG. Sie erzeugt wie beim Narcotin (VII, 1074) harzartige Producte, aus welchen Kalilauge Methylamin entwickelt. ANDERSON.

10. *Salpetrige Säure* bildet je nach der Dauer der Einwirkung 3 basische Producte: $C^{34}NH^{21}O^{8} + 2Aq.$, $C^{34}NH^{19}O^{8}$ und $C^{34}NH^{21}O^{10}$. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* 46, 598; *Ann. Pharm.* 108, 346).

Vitriolöl, das wenig Salpetersäure hält, färbt Morphin braungrün, bei einer Spur Salpetersäure bräunlich. COUERBE. Nach VII, 1075 bereitetes salpetersäurehaltiges Vitriolöl färbt, wenn es zu 8 bis 10 Tropfen zu Morphin gesetzt wird, dieses violettroth, Zusatz von 2 bis 3 Tropfen Wasser befördert das Eintreten der Färbung. Fügt man noch Stücke Braunstein (oder chromsaures Kali, OTTO) hinzu, so zeigt es sich nach einer Stunde mahagonibraun, welche Färbung nach vorsichtigem Verdünnen mit Wasser und fast vollständigem Neutralisiren mit Ammoniak schmutziggelb, bei schwachem Uebersättigem mit Ammoniak braunroth wird. J. ERDMANN. Die sehr verdünnte Morphinlösung, in welcher Salpetersäure keine Färbung erzeugt, wird roth, wenn noch Vitriolöl zugesetzt wird. Die Morphinlösung in Vitriolöl wird auch durch Salpeter oder antimonsaures Kali geröthet. LEFORT (*Rev. scient.* 16, 355).

11. *Jodsäure* färbt Morphin und Morphinsalze sogleich braunroth, unter Ausscheidung und Fällung von Jod. SERULLAS. DUFLOS. Schon $\frac{1}{100}$ Gran essigsaures Morphin zeigt diese Färbung oder die blaue Färbung der Jodstärke, wenn noch Kleister zugemischt wird; bei verdünnten Flüssigkeiten ist die Reaction langsamer; aber selbst bei 7000 Th. Wasser noch sichtbar. So wirken auch 2-fach-jodsaures Kali, seine Verbindung mit Chlorkalium oder 2-fach-schwefelsaurem Kali (II, 66), nicht einfach-jodsaures Kali, ausser bei Zusatz von Schwefelsäure, SERULLAS, oder bei Anwendung von essigsaurem Morphin. SIMON (*Repert.* 65, 205). Auch Opiumtincturen oder Gemenge des Morphins mit anderen Alkaloïden zeigen diese Reaction. SERULLAS. Sie wird nicht durch Anwesenheit von Blausäure verhindert. MILLON (*N. Ann. Chim. Phys.* 13, 57). Die Färbung wird bei verdünnten Morphinlösungen durch Zusatz von Vitriolöl deutlicher. LEFORT. Ammoniak färbt das Gemisch von Jodsäure und Morphin intensiver, so dass noch $\frac{1}{10000}$ Morphin zu erkennen ist. LEFORT (*N. J. Pharm.* 40, 97; *Anal. Zeitsch.* 1, 134).

Verdünnt man das Gemenge von Morphin und Jodsäure mit Wasser, so erscheint die vom Jod abgegossene Lösung rothbraun, aber färbt sich durch Verflüchtigung von Jod hellgelb und lässt beim Verdunsten ein *hellgelbes krystallisches Pulver* zurück, durch Waschen von überschüssiger Jodsäure zu befreien. Dasselbe verpufft auf glühenden Kohlen oder im Röhrchen bei 125° unter Freiwerden von Jod und lässt Kohle mit einer braunen, in Ammoniak mit brauner Farbe löslichen Materie. Es löst sich wenig in Wasser, aber färbt sich und das Wasser in einigen Minuten rosenroth ohne dass Jod frei wird. Es scheidet mit schwefliger Säure anfangs Jod aus, das sich in überschüssiger schwefliger Säure löst, die farblose Flüssigkeit wird durch Kali oder Ammoniak schön rosenroth, durch schweflige Säure wieder entfärbt. — Vitriolöl macht aus dem gelben Pulver Jod frei, welches daher wohl ein jodsaures Salz neben Hydriod hält. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 43, 211; *Pogg.* 18, 119). Vergl. PELLETIER (*Ann. Chim. Phys.* 63, 192).

12. Morphin zersetzt sich mit *Ueberjodsäure* unter Ausscheidung von Jod. BÖDEKER (*Ann. Pharm.* 71, 64). Ein Theil des ausgeschiedenen Jods bildet dann Hydriod-Morphin. LANGLOIS (*N. Ann.*

Chim. Phys. 34, 278). — 13. *Bromsäure* färbt sich mit Morphin gelb, beim Abdampfen dunkler, ohne Krystalle zu erzeugen. SERULAS (*Ann. Chim. Phys.* 45, 278). Bromsaures Kali wirkt nicht auf Morphinsalze und färbt sie bei Zusatz von Schwefelsäure nur schwach gelb. SIMON. DUFLOS. — 14. *Chlorsäure* bewirkt in der Kälte keine, beim Kochen goldgelbe Färbung. DUFLOS.

15. In Vitriolöl gelöstes Morphin färbt *chromsaures Kali* braungrün, bald unter Gasentwicklung smaragdgrün, RIEGEL, EBOLI; es reducirt schwefelsaures *Manganoxyd* zu Oxydul, übermangansaures Kali zu Mangansäure, LEFORT, letzteres bräunt die Morphinlösung und entfärbt sie dann. GUY (*Anal. Zeitschr.* 1, 92). Kaltes wässriges Morphin färbt übermangansaures Kali grün. DUFLOS. — 16. Morphin färbt sich mit Vitriolöl und *Bleisuperoxyd* schmutzigbraun, RIEGEL, mit verdünnter Schwefelsäure und Bleisuperoxyd roth, LEFORT, kocht man längere Zeit, so lange noch Aufbrausen erfolgt, so wird es in eine amorphe gelbe zerfliessliche saure Materie, MARCHAND'S *Morphétine* verwandelt. E. MARCHAND (*J. Chim. méd.* 20, 365).

17. Wässriges *salzsaures Eisenoxyd* löst Morphin mit blauer Farbe und färbt wässriges Morphin oder Morphinsalze lebhaft blau; die blaue Farbe wird durch Säuren, selbst durch destillirten Essig, ferner durch Weingeist und Aetherweingeist, nicht durch weingeistfreien Aether aufgehoben, während Alkalien sie begünstigen. ROBINET. Die Lösung setzt nach MERCK Eisenoxyd ab und liefert Krystalle von salzsaurem Morphin. — Nicht alle Eisenoxydsalze bläuen Morphin, am schönsten bringen das salzsaure und salpetersaure, nicht das hydriodsaure, essigsaure, tartersaure und citronsaure Eisenoxyd die Färbung hervor. FUCHS (*Zeitschr. Phys. v. W.* 6, 88).

Uebergiesst man Morphin mit sehr conc., möglichst neutralem salzsauren Eisenoxyd, so wird das anfangs dunkelblaue Gemisch allmählich blasser und gesteht nach 24 Stunden zur schmutzig weissen Krystallmasse von salzsaurem Morphin, ohne Eisenoxyd auszuscheiden. Wasser färbt die Masse wieder blau und löst sie, es färbt die nach Abscheidung der Krystalle bleibende Mutterlauge rosenroth und bildet eine bei Luftabschluss haltbare, kein Eisenoxyd abscheidende Lösung. Wird die Mutterlauge abgedampft, so bleibt eine braune zerfliessliche Masse, die sich theilweis in Weingeist, dem Rest nach in Wasser mit violetter Farbe löst. Durch Abdampfen der weingeistigen Lösung, Aufnehmen des Rückstandes mit Aether und Verdunsten werden neben salzsaurem Eisenoxyd wenig kleine grünliche durchscheinende Krystalle erhalten, die sich in Wasser mit schön blauer Farbe lösen und in kleiner Menge sehr viel Wasser färben, also wohl die Ursache der blauen Färbung sind. PELLETIER (*Ann. Chim. Phys.* 50, 272; *Ann. Pharm.* 5, 172).

18. Morphinsalze und kaltes wässriges Morphin reduciren aus *salpetersaurem Silberoxyd* auch im Dunkeln Metall. DUFLOS. Die Reduction erfolgt auch in sehr verdünnten Lösungen, nach Entfernung des Silbers färbt starke Salpetersäure das Filtrat orangeviolett. HORSLEY (*Anal. Zeitschr.* 1, 517). Aus Silberoxydammoniak scheiden Morphinsalze Silberoxyd, welches auch im zerstreuten Lichte zu Metall reducirt wird. KIEFFER. — 19. Morphinsalze erzeugen mit *Chlorgoldlösung* gelben Niederschlag, der sich im überschüssigen Morphinsalz und in Salzsäure mit grüner Farbe löst, aber rasch ins Tiefblaue und Violette übergeht, durch Ausscheidung von me-

tallischem Gold, welches noch bei grosser Verdünnung sichtbar wird. MERCK. DUFLOS. LAROCQUE (*J. Chim. méd.* 18, 696). RIEGEL. — 20. Morphin bildet, wenn es mit *Zweifach-Chlorplatin* zum Sieden erhitzt wird, ein sehr dunkles, fast schwarzes Gemisch, welches das Platinsalz einer neuen Basis und eine dunkelbraune körnige Säure hält, letztere in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich, mit Ammoniak und Kali lösliche, mit Silberoxyd ein unlösliches Salz bildend. BLYTH (*Ann. Pharm.* 50, 52). — 21. Reducirt in alkalischer Lösung ein gleiches Atom *rothes Blutlaugensalz* zu Einfach-Cyaneisenkalium. KIEFFER. Hierauf gründet KIEFFER eine maassanalytische Bestimmung des Morphins, doch verläuft nach MOHR (*Titrirbuch* 2. Aufl. Pag. 523) die Zersetzung nicht hinreichend rasch und verschieden rasch nach Temperatur der Lösung und Menge des überschüssigen rothen Blutlaugensalzes.

22. *Jodformafer* und *Jodvinafer* bilden beim Erhitzen mit Morphin Hydriod-Forme- und Vinemorphin. — Ein Gemenge von krystallisirtem Morphin mit *Chlormylafer* und Weingeist zeigt sich nach 3-tägigem Erhitzen auf 100° noch unverändert, bei 5-bis 14-tägigem Erhitzen scheidet es Krystalle von Hydrochlor-Morphin aus. $C^{34}NH^{19}O^6,2HO + C^{10}H^{11}Cl = C^{34}NH^{19}O^6,HCl + C^{10}H^{12}O^2$. HOW (*Chem. Soc. Qu. J.* 6, 125; *Ann. Pharm.* 88, 336). — 23. Morphin wird in gährenden Zuckerlösungen nicht zerstört. LAROCQUE u. THIBIERGE (*J. Chim. méd.* 18, 689).

Verbindungen. — A. *Mit Wasser.* — a. *Krystallisirtes Morphin.* Weisse, durchscheinende oder fast durchsichtige, meist kurze Säulen des 2-gliedrigen Systems. Fig. 53 ohne *a*, i, t und p. Eine rhombische Säule, y : y = 127° 20′, deren scharfe Seitenkanten durch m grade abgestumpft; y : m = 116° 20′, auf diese Flächen aufgesetzt die Zuschärfung u. u : u oben = 95° 20′, u : u über m = 84° 40′; u : m = 132° 20′. Spaltbar parallel m. BROOKE (*Phil. Ann.* 6, 118). — y : m = 116° 33′5; y : y = 126° 54′; aber statt u eine stumpfere Zuschärfung, deren beide Flächen oben 130° 11′5 machen. Krystalle meist kurz säulenförmig, seltner nadelförmig, zuweilen auch octaëderähnlich.

Luftbeständig und unveränderlich bei 100°, verliert bei 120°, indem es trübe und undurchsichtig wird, 5,95 Proc., LIEBIG, 5,99 Proc. Wasser. REGNAULT (2 At. = 5,71 Proc. HO).

b. *Wässrige Lösung.* — Morphin löst sich in 1000 Th. kaltem Wasser, DUFLOS, in 960 Th. von $18^3/_4$°. ABL. Es löst sich nach DUFLOS in 400, nach MERCK in 500 Th. kochendem Wasser.

B. *Mit Säuren.* — Morphin löst sich leicht auch in verdünnten Säuren und vereinigt sich mit ihnen zu vollkommen neutralen Salzen. Es zersetzt, in dem es sich die Säure aneignet, einige Blei-, Eisen-, Kupfer- und Quecksilbersalze. Aus schwefelsaurem (und essigsaurem, DUFLOS) Kupferoxyd fällt Morphin basisch-schwefelsaures Kupferoxyd, doch bleibt ein Theil des Kupfers gelöst. GEIGER (*Mag. Pharm.* 19, 154). — Die Morphinsalze sind meist krystallisirbar, geruchlos, sie schmecken sehr bitter und sind giftig. Sie setzen nach LASSAIGNE u. FENEULLE im Kreise der Voltaïschen Säule am

— Pol das Morphin in Nadeln, am + Pol die Säure ab. Sie zeigen die oben angegebenen Zersetzungen. — Ihre wässrige Lösung lässt auf Zusatz von Ammoniak, einem Alkali, von Baryt, Kalk oder Bittererde das Morphin als krystallisches Pulver fallen, das sich mit Ausnahme der Bittererde im überschüssigen Fällungsmittel, im überschüssigem Ammoniak jedoch schwierig löst. Der durch Ammoniak erzeugte Niederschlag erscheint nach ANDERSON (*N. J. Pharm.* 13, 443) in mikroskopischen rhomboëdrischen Krystallen. Die Salze werden durch einfach-kohlensaure Alkalien gefällt, ohne dass ein Ueberschuss den Niederschlag auflöst. Zweifach-kohlensaure Alkalien fällen aus neutralen Morphinsalzen einen Theil des Morphins, sie fällen saure Lösungen in der Kälte nicht. DUFLOS. FRESENIUS. Weinsteinsäure verhindert die Fällung durch 2-fach-kohlensaure Alkalien. OPPERMANN (*Compt. rend.* 21, 810). RIEGEL. — Die Morphinsalze lösen sich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether und Fuselöl.

Kohlensaures Morphin. — Einfach- und zweifach-kohlensaure Alkalien fällen aus Morphinsalzen kohlensäurefreies Morphin. LANGE. SERTÜRNER. HOW. LANGLOIS. Eine bei Darstellung von Morphin aus Opium erhaltene Lösung mit 2-fach-kohlensaurem Kali zum Sieden erhitzt und 24 Stunden hingestellt, setzte ein Mal mohnsamenartige Körner von kohlensaurem Morphin ab, die später nicht wieder erhalten wurden. KRÜGER (*N. Br. Arch.* 49, 31). — Bei verstärktem Druck mit Kohlensäure gesättigtes Wasser löst Morphin und setzt es bei starkem Erkälten als kohlensaures Salz in kurzen Säulen ab, die sogleich von der Flüssigkeit zu trennen sind. — Entwickelt beim Erwärmen Kohlensäure und Wasser und lässt Morphin zurück. Löst sich in 4 Th. Wasser und fällt essigsaures Blei. CHOULANT. — Frisch gefälltes, in Wasser vertheiltes Morphin löst sich beim Einleiten von Kohlensäure; die mit Eis erkältete Lösung setzt an der Luft Morphinkrystalle ab, frei von Kohlensäure. HOW. LANGLOIS (*N. Ann. Chim. Phys.* 48, 502). — Durch Zerlegen von salzsaurem Morphin mit kohlensaurem Silberoxyd wird leicht zersetzbares kohlensaures Morphin erhalten. HOW. (*Lieb. Kopp* 1854, 518).

Phosphorsaures Morphin. — Das neutrale Salz bildet Würfel, das saure Krystallbüschel. PETTENKOFER (*Repert.* 4, 45). Aus salzsaurem und schwefelsaurem Morphin fällt halb-phosphorsaures Natron feinfilzigen krystallischen Niederschlag, sehr löslich in Salzsäure. v. PLANTA.

Unterschwefligsaures Morphin. — Man setzt weingeistiges, mit Hydrothion-Ammoniak versetztes Morphin mehrere Stunden oder Tage der Luft aus; oder man zerlegt ein Morphinsalz mit unterschwefligsaurem Natron. — Seidenglänzende Nadeln, $C^{34}NH^{19}O^{6}$, $HO,S^{2}O^{2}$ + 4Aq. Verliert bei 100° 2 At. Wasser. — Löst sich in 32 Th. kaltem Wasser, in 1050 Th. kaltem Weingeist. H. HOW (*Edinb. New. Phil. Journ.*, *new series*, 1, 47; *Pharm. Centr.* 1855, 93; *Lieb. Kopp* 1855, 571).

Schwefelsaures Morphin. — a. *Einfach.* Büschelförmig vereinigte Nadeln. SERTÜRNER. BUCHHOLZ. Verliert bei 120° 9,64 Proc.,

LIEBIG, (4 At = 9,73 HO) bei 130° 11,59 Proc. Wasser, (5 At = 11,87 HO) REGNAULT; das getrocknete Salz ist hygroskopisch. LIEBIG. — Löst sich in 2 Th. Wasser. CHOULANT.

	Getrocknet.		REGNAULT.	PELLETIER u. CAVENTOU.	ROBIQUET.
34 C	204	61,08	60,59		
N	14	4,20			
20 H	20	5,99	6,48		
7 O	56	16,76			
SO^3	40	11,97		11,08	12,8
$C^{34}NH^{19}O^6,HO,SO^3$	334	100,00			

	Krystallisirt.		LIEBIG.
34 C	204	53,83	53,81
N	14	3,69	
25 H	25	6,60	6,52
12 O	96	25,33	
SO^3	40	10,55	10,72
$C^{34}NH^{19}O^6,HO,SO^3 + 5Aq.$	379	100,00	

b. *Zweifach?* — Uebersättigt man a mit Schwefelsäure, dampft ab und zieht die überschüssige Schwefelsäure mit Aether aus, so bleibt ein sehr sauer schmeckendes Salz, welches doppelt so viel Säure wie a hält. PELLETIER u. CAVENTOU.

Hydriod-Morphin. — 1. Durch Auflösen von Morphin in Hydriodsäure. Weisses seidenglänzendes Salz, ziemlich leicht in Wasser löslich. PELLETIER (*Ann. Chim. Phys.* 63, 193). — 2. Jodkalium scheidet aus concentrirtem essigsaurem (salzsaurem oder schwefelsaurem, v. PLANTA) Morphin nach einigem Stehen Krystalle. MERCK. — Durchsichtige, glänzende feine Nadeln oder 4-seitige Säulen. Löst sich kaum in kaltem Wasser, leichter in heissem und in Weingeist. Hält 28,6 Proc. Jod. WINCKLER (*Jahrb. pr. Pharm.* 20, 323). $C^{34}NH^{19}O^6,HJ$ = 28,33 Proc. J.

Morphin wird durch *Zweifach-Jodkalium* vollständig gefällt. WAGNER (*Chem. Centr.* 1861, 941). Vergl. IV, 156.

Chlorsaures Morphin. — Durch Auflösen von Morphin in erwärmter wässriger Chlorsäure. — Lange, zarte Nadeln. Zersetzt sich in der Hitze plötzlich, bläht sich auf und verkohlt. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 45, 279; *Pogg.* 20, 595).

Ueberchlorsaures Morphin. — Durch Neutralisiren von Morphin mit wässriger Ueberchlorsäure. — Weisse, seidenglänzende Nadelbüschel, die bei 150° schmelzen und dabei 8,34 Proc. Wasser verlieren. Verpufft bei stärkerem Erhitzen. — Löst sich in Wasser und Weingeist. BÖDECKER (*Ann. Pharm.* 71, 63).

			BÖDEKER.
$C^{34}NH^{19}O^6,HO$	306	70,59	70,58
ClO^7	91,5	21,11	21,08
4 HO	36	8,30	8,34
$C^{34}NH^{19}O^6,ClHO^8 + 4Aq.$	433,5	100,00	100,00

Salzsaures Morphin. — 100 Th. Morphin nehmen 12,67 Th. Salzsäuregas auf, LIEBIG, 12,58 Th. bei 140°. REGNAULT. (1 At = 12,28 HCl). — Morphin löst sich nicht merklich in kalter concentrirter Salzsäure, bei Wasserzusatz entstehen dicke käsige Flocken, die sich in mehr Wasser lösen. GEIGER. Wässriges essigsaures Morphin gesteht bei Kochsalzzusatz sogleich unter Bildung von salzsaurem Morphin. ROBINET. MERCK. Sättigt man Salzsäure bei 80° mit Morphin, so wird die neutrale Flüssigkeit beim Erkalten sauer, noch bevor Krystalle erscheinen. ROBIQUET. — Weisse, seidenglänzende, weiche Nadelbüschel und grössere durchsichtige Säulen. SERTÜRNER. BUCHHOLZ. Sehr bitter. ROBINET. Neutral. Luftbeständig. LIEBIG. — Schwärzt sich im zugeschmolzenen Rohr mit Weingeist bei 200°, bildet kleine Mengen Vinäther, durch den Geruch zu erkennen, kein permanentes Gas. REYNOSO (*Compt. rend.* 42, 686). — Löst sich in 16 bis 20 Th. kaltem Wasser, BUCHHOLZ, in 20 Th. Wasser von $18^3/_4$°, ABL, CAP u. GAROT, in weniger als 1 Th. kochendem. MERCK. Die wässrige Lösung lässt auch bei wiederholtem Abdampfen kein Morphin fallen. GEIGER. Sie wird durch conc. Salzsäure gefällt. HIRZEL. Löst sich in 40 Th. Weingeist, CAP u. GAROT, in 60 Th. kaltem und 10 Th. heissem Weingeist von 80 Proc. WITTSTEIN. Löst sich nicht in Aether. ROBINET. Löst sich in 19 Th. Glycerin, 800 Th. fettem Oel. CAP u. GAROT.

Die Krystalle verlieren bei 130° im Luftstrom 14,23 Proc. Wasser, nicht mehr bei 160°. REGNAULT (6 At. = 14,38 Proc. HO).

	Getrocknet.		REGNAULT.
34 C	204	63,45	63,45
N	14	4,35	
20 H	20	6,22	6,42
6 O	48	14,93	
Cl	35,5	11,05	10,64
$C^{34}NH^{19}O^{6}$,HCl	321,5	100,00	

Flusssaures Morphin. — Farblose, lange, 4-seitige Säulen. — Löst sich wenig in Wasser, nicht in Weingeist und Aether. ELDERHORST (*Ann. Pharm.* 74, 80; *Chem. Gaz.* 1850, 327).

Salpetersaures Morphin. — Sternförmig vereinigte Strahlen, SERTÜRNER, in $1^1/_2$ Th. Wasser löslich. CHOULANT. Färbt sich nicht bei längerem Kochen der Lösung. DUFLOS.

Ueberschüssiger *Fluorkieselalkohol* (VII, 864) fällt aus Morphin- und Morphinsalzlösungen krystallischen Niederschlag. KNOP. — Die Morphinsalze werden durch *Phosphorwolframsäure* (dem Gemisch von wolframsaurem Natron mit Phosphorsäure) gefällt. SCHEIBLER. Sie werden durch *Phosphormolybdänsäure* (VI, 526) hellgelb-flockig gefällt. SONNENSCHEIN. Sie werden durch *Phosphorantimonsäure* (VII, 216) gefällt, bei 1000-facher Verdünnung nicht mehr. F. SCHULZE. *Chromsaures Kali* fällt Morphin aus mässig verdünnten Lösungen. NEUBAUER (*Anal. Zeitschr.* 1, 516). J. ANDRÉ (*Krit. Zeitschr.* 5, 651) vermochte, weil rasche Zersetzung eintrat, chromsaures Morphin nicht zu erhalten. *Chlorcadmium* bildet mit salzsaurem Morphin Doppelsalze, deren For-

mel $C^{34}NH^{19}O^{6}$,HCl,7CdCl + 4Aq und $C^{34}NH^{19}O^{6}$,HCl,2CdCl + 5Aq. ist. GELLATLY (*N. Edinb. Phil. J.* 4, 94; *Chem. Centr.* 1856, 606). Die Darstellung dieser Doppelsalze ist mir nicht gelungen. KR.

Jodquecksilberkalium fällt aus wässrigem schwefelsaurem oder salzsaurem Morphin gelblichen pulvrigen Niederschlag, der bald gallertartig wird und sich nicht in Salzsäure löst. v. PLANTA. DELFFS. Bringt man salzsaures Morphin mit Chlorquecksilber und Jodkalium in wässriger Lösung zusammen, so fällt ein Doppelsalz, $C^{34}NH^{19}O^{6}$,$Hg^{2}J^{3}$ (oder $C^{34}NH^{19}O^{6}$,HJ,2HgJ? KR.) nieder, wenig löslich in Wasser, leichter in Weingeist. Mit Bromkalium statt des Jodkaliums wird die entsprechende Bromverbindung erhalten. Beide Salze sind krystallisirbar, frei von Krystallwasser, nicht zerlegbar durch verdünnte Säuren auch nicht beim Kochen und bei Zusatz von Jodkalium. Sie werden durch Aetzalkalien zerlegt. GROVES (*Chem. Soc. Qu. J.* 11, 97; *Chem. Centr.* 1858, 890; *Lieb. Kopp* 1858, 363).

Chlorquecksilber-salzsaures Morphin. — Chlorquecksilber fällt aus salzsaurem Morphin weissen käsigen Niederschlag. CAILLOT (*Ann. Chim. Phys.* 42, 263). Es fällt aus schwefelsaurem Morphin erst bei grösserer Concentration und Zusatz von Kochsalz milchigen (bis pulvrigen) Niederschlag, der sich in Nadeln umwandelt. v. PLANTA. — Das Doppelsalz fällt beim Vermischen von wässrigem salzsaurem Morphin mit Chlorquecksilber zum Theil sogleich nieder, der Rest schiesst allmählich in Krystallbüscheln an; es wird durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist, Waschen mit kaltem Wasser, Weingeist oder Aether gereinigt. — Grosse, wasserhelle, glasglänzende Krystalle, die besonders schön erhalten werden, wenn die Lösung in conc. Salzsäure im Vacuum neben Kalk verdunstet. — Löst sich reichlich in kalter conc. Salzsäure, sehr wenig in kaltem Wasser, Weingeist und Aether, leichter in heissem Weingeist. HINTERBERGER (*Ann. Pharm.* 77, 205; *Wien. Acad. Ber.* 6, 104).

	Krystalle.		HINTERBERGER. Mittel.
34 C	204	23,63	23,52
N	14	1,62	
20 H	20	2,32	2,34
6 O	48	5,56	
4 Hg	400	46,32	46,12
5 Cl	177,5	20,55	
$C^{34}NH^{19}O^{6}$,HCl,4HgCl	863,5	100,00	

Salpetersaures Quecksilberoxyd fällt aus Morphinsalzen weisse Flocken, löslich in Salpetersäure. DUFLOS.

Chlorplatin-salzsaures Morphin. — Aus salzsaurem Morphin fällt Zweifach-Clorplatin gelben käsigen Niederschlag, der in warmem Wasser weich und harzartig wird, sich löst und beim Erkalten krystallisirt. LIEBIG. Auch kaltes wässriges Morphin wird durch Chlorplatin nach einigem Stehen noch gefällt. — Löst sich in überschüssigem Morphinsalz und in Säuren. DUFLOS.

			LIEBIG.
$C^{34}NH^{19}O^{6}$,HCl,Cl^{2}	391,5	79,87	
Pt	98,7	20,13	19,52
$C^{34}NH^{19}O^{6}$,HCl,$PtCl^{2}$	490,2	100,00	

Die Morphinsalze werden *Chloriridnatrium* nicht gefällt. v. PLANTA.

Ameisensaures Morphin. — Kleine bittere Säulen, schmelzbar und leicht löslich in Wasser. GÖBEL.

Weingeistige *Eisenblausäure* scheidet aus weingeistigem Morphin bei längerem Stehen kleine weisse Nadeln, sehr leicht zersetzbar. DOLLFUS. — Wässriges *Anderthalb-Cyaneisenkalium* erzeugt in wässrigem salzsaurem Morphin beim Stehen krystallischen Niederschlag, sehr leicht zersetzbar, DOLLFUS; es fällt auch sehr concentrirte Lösung von salzsaurem Morphin nicht. NEUBAUER.

Cyanplatin und Hydrocyan-Morphin. — Aus wässrigem essigsaurem Morphin fällt Einfach-Cyanplatinkalium amorphen käsigen Niederschlag, der bald krystallisch wird und die Flüssigkeit zum blendend weissen Brei erstarren macht. — Glänzende Kugeln und trichterförmig-vertiefte Scheiben, aus mikroskopischen feinen Nadeln bestehend, nach dem Trocknen seidenglänzend. Wird beim Erhitzen dunkelgelb, beim Erkalten wieder weiss, schmilzt bei 150° theilweis zur gelbbraunen Masse, bläht sich bei stärkerer Hitze auf, gibt Blausäuredampf aus und verbrennt mit russender Flamme. — Verliert bei 125° kein Krystallwasser. SCHWARZENBACH (*Pharm. Viertelj.* 8, 518; *Chem. Centr.* 1860, 304).

			SCHWARZENBACH. Mittel.
$C^{34}NH^{19}O^{6}$,HCy,Cy	338	77,40	
Pt	98,7	22,60	22,63
$C^{34}NH^{19}O^{6}$,HCy,PtCy	436,7	100,00	

Schwefelblausaures Morphin. — Schwefelcyankalium fällt neutrale Morphinsalze nicht. ARTUS (*J. pr. Chem.* 8, 253). OPPERMANN. LEPAGE (*J. Pharm.* 26, 140). Es fällt aus essigsaurem Morphin leichte Flocken, O. HENRY (*J. Pharm.* 24, 194), aus salzsaurem und schwefelsaurem krystallischen Niederschlag, anfangs als Staub erscheinend. v. PLANTA. — Man sättigt weingeistiges Morphin mit nicht zu verdünnter Schwefelblausäure. — Kleine, wasserhelle, glänzende Nadeln. Schmilzt bei 100°. DOLLFUS (*Ann. Pharm.* 65, 214).

	Bei 90°.		DOLLFUS.
36 C	216	61,19	60,66
2 N	28	7,93	
21 H	21	5,95	5,80
7 O	56	15,86	
2 S	32	9,07	
$C^{34}NH^{19}O^{6}$,$C^{2}NHS^{2}$ + HO	353	100,00	

GERHARDT (*Traité* 4, 36) hält das Salz für wasserfrei.

Essigsaures Morphin. — Man lässt die Lösung von Morphin in überschüssiger Essigsäure an der Luft verdunsten. GEIGER,

Man reibt Morphin mit Wasser an, fügt dazu langsam und vorsichtig verdünnte Essigsäure, bis dieselbe auch bei längerer Berührung nichts mehr löst, und verdunstet das Filtrat in flachen Gefässen bei 38 bis 50°, am besten im Luftstrome, da sich das Salz bei zu langsamem Verdunsten zersetzt. MERCK. Nach KURLE's Weise (*Baumgartner's Zeitschr. f. Phys.* 4, 182), durch Auflösen von Morphin in weingeistiger Essigsäure und Ueberschichten der Lösung mit viel Aether, wird ein Gemenge von Morphin mit essigsaurem Morphin erhalten, nicht völlig in Wasser löslich. MERCK (*Ann. Pharm.* 24, 46). — Weisse, seidenglänzende, büschelförmig oder blumenkohlartig vereinigte Nadeln. SERTÜRNER, MERCK, sehr bitter, GEIGER, neutral. MERCK. Bleibt bei raschem Verdunsten der Lösung als farbloser durchsichtiger Firniss. BRACONNOT. GEIGER. — Die wässrige Lösung verliert bei wiederholtem Abdampfen in der Wärme einen kleinen Theil der Säure, so dass der Rückstand nicht mehr völlig in Wasser löslich ist. PELLETIER (*J. Pharm.* 9, 523). GEIGER. Die weingeistige Lösung mit viel Aether vermischt, gibt an diesen Säure ab und lässt Morphin herauskrystallisiren. MERCK. — Zerfliesslich, O. HENRY (*J. Pharm.* 21, 226), löst sich nach ABL (*Oesterr. pharm. Zeitschr.* 8, 201) in 24 Th. Wasser von $18^3/_4$°. Löst sich leicht in Wasser, schwieriger in Weingeist, BUCHHOLZ, nicht in Aether. GEIGER. Löst sich in 60 Th. Chloroform. SCHLIMPERT. — Hält 79,8 Proc. Morphin, der Formel $C^{34}NH^{19}O^6,C^4H^4O^4 + 2$ Aq. entsprechend (Rechnung = 79,2 Proc. $C^{34}NH^{19}O^6$). KIEFFER.

Cyanursaures Morphin. — Lange Nadelbüschel, neben denen sich auch bei Anwendung von überschüssigem Morphin Cyanursäurekrystalle absetzen. Zersetzt sich beim Umkrystallisiren unter Bildung einer weissen amorphen Masse. ELDERHORST. (*Ann. Pharm.* 74, 84).

Mellithsaures Morphin. — a. *Halbsaures?* — Neutralisirt man kalte wässrige Mellithsäure mit Morphin, so bleibt beim Verdunsten der Lösung eine braune, amorphe, spröde Masse. KARMRODT.

b. *Einfachsaures.* — Die Lösung von Morphin in heisser concentrirter wässriger Mellithsäure scheidet bald weisse, mikroskopische Krystallnadeln aus. Diese verlieren bei 110° 2 Proc. an Gewicht. Löst sich etwas mehr in kaltem als in heissem Wasser, leicht in wässrigem Ammoniak und Kali, nicht in Weingeist und Aether. KARMRODT (*Ann. Pharm.* 81, 171).

			KARMRODT. Mittel.
$C^{34}NH^{19}O^6,2HO$	303	75,94	
C^8O^6	96	24,06	24,90
$C^{34}NH^{19}O^6,C^8H^2O^8$	399	100,00	

Asparagsaures Morphin. — Gummi, glänzende Krystalle enthaltend. Sehr leicht in Wasser löslich. PLISSON (*J. Pharm.* 15, 274).

Tartersaures Morphin. — a. *Neutrales.* — Aus der mit Morphin neutralisirten Weinsteinlösung scheiden sich anfangs einige Weinsteinkrystalle, dann Warzen des Morphinsalzes, durch recht-

zeitiges Herausnehmen von dem später anschiessenden neutralen tartersaurem Kali zu trennen. Wird auch bei langsamem Verdunsten von wässriger, mit Morphin neutralisirter Weinsteinsäure erhalten. — Warzenförmige Krystallgruppen, aus dicht verwachsenen Nadeln bestehend. Verwittert oberflächlich bei 20°, verliert bei 130° im Mittel 6,54 Proc. Wasser ($2C^{34}NH^{19}O^{6},C^{8}H^{6}O^{12}$ + 6 Aq. = 6,76 Proc. HO), nicht mehr bei 145°. Zeigt beim Erwärmen auf 130 bis 140° Krystallelectricität (I, 297), die es auch 1 Stunde nach dem Erkalten behält. — Löst sich in Weingeist. Die leicht erfolgende Lösung in Wasser wird durch reine und kohlensaure Alkalien, durch salzsauren Kalk oder Chlorcalcium-Ammoniak nicht gefällt. ARPPE. (*J. pr. Chem.* 53, 332.)

b. *Saures.* — Man vermischt die Lösung von a mit ebensoviel Weinsteinsäure, wie sie bereits enthält, und lässt langsam verdunsten. — Platte, rectanguläre Säulen, die unter 140° gegen 2 Proc. Wasser ($C^{34}NH^{19}O^{6},C^{8}H^{6}O^{12}$ + Aq = 1,98 Proc. HO) verlieren, dabei zusammensintern und sich etwas bräunen. Bei kleinen Mengen ohne Zersetzung schmelzbar. — Weniger löslich in Wasser als a. ARPPE.

Harnsaures Morphin. — Durch Kochen von Harnsäure und Morphin mit Wasser. Krystallisirt beim Erkalten der siedend gesättigten Lösung in kurzen bräunlichen Säulen, die sich beim Umkrystallisiren zersetzen. ELDERHORST.

Krokonsaures Morphin. — Dunkelgelbe, nicht krystallische bittere Masse, in Wasser und Weingeist löslich. HELLER (*J. pr. Chem.* 12, 240).

Rhodizonsaures Morphin. — Hyacinthroth, in Wasser und Weingeist mit rothgelber Farbe löslich. HELLER.

Baldriansaures Morphin. — Schöne, grosse Krystalle des 2-gliedrigen Systems, hemïedrisch, die Flächen fettglänzend. Riecht stark nach Baldriansäure. Rhombisches Prisma (Fig. 53), die stumpfen Seitenkanten durch p grade abgestumpft, auf die scharfen Seitenkanten das Doma u aufgesetzt, das Octaeder *a* nur hemiëdrisch vorhanden. u : u oben = 125° 47′; *a* : y = 130° 0′; *a* : u = 148° 28′; die scharfen Kanten von y bisweilen durch ein Prisma von 102° 8′ zugeschärft. PASTEUR (*N. Ann. Chim. Phys.* 38, 455).

Brenzweinsaures Morphin. — Rissiges Gummi, in Wasser und Weingeist löslich. ARPPE.

Morphinsalze werden durch *Pikrinsäure* schwefelgelb, pulvrig gefällt. v. PLANTA. In verdünntem essigsauren Morphin entsteht kein Niederschlag. MERCK. Weingeistige Pikrinsäure fällt weingeistiges Morphin nicht. G. KEMP (*Repert.* 71, 164).

Hippursaures Morphin. — Heiss gesättigte wässrige Hippursäure liefert nach dem Kochen mit überschüssigem Morphin keine Krystalle, sondern lässt beim Verdunsten einen Syrup, der zur durchscheinenden amorphen Masse erstarrt. ELDERHORST.

Die Morphinsalze werden durch gerbstofffreie *Gallussäure* nicht gefällt. PETTENKOFER. PFAFF.

Mekonsaures Morphin. — Nicht krystallisirbar, sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist. Röthet die Eisensalze. ROBIQUET. LIEBIG. Findet sich im wässrigen Opiumauszug.

Pectinsaures Morphin. — Frisch gefällte Pectinsäure löst Morphin schon in der Kälte zum dicken Schleim, der nach dem Verdünnen mit Wasser durch Säuren verdickt wird. BRACONNOT.

Chinasaures Morphin. — Durchsichtiges Gummi mit Krystallspuren. HENRY u. PLISSON (*J. Pharm.* 15, 406).

Gerbsaures Morphin. — Morphinsalze werden durch Galläpfeltinctur, PETTENKOFER, und Gerbsäure weiss gefällt, PELOUZE; bis zu $^1/_{900}$ Verdünnung. O. HENRY (*J. Pharm.* 21, 212). Der Niederschlag löst sich wenig in Wasser, leicht in Essigsäure, Gallussäure, PELOUZE, und Mineralsäuren. DUFLOS. Er löst sich in Weingeist. DUBLANC. Halten die Morphinsalze freie Säure, so tritt keine Fällung ein, aber auch neutralreagirendes salzsaures Morphin gibt zuweilen keinen Niederschlag, der dann durch eine Spur Ammoniak erzeugt wird. ROBIQUET (*J. Pharm.* 25, 82). In verdünnten Morphinsalzen erzeugt wenig Gallustinctur oder Galläpfelaufguss eine Trübung, die durch einen Tropfen Salzsäure verschwindet, durch mehr Salzsäure wieder erscheint, wenn Gallustinctur, nicht wenn Galläpfelaufguss angewandt wurde. v. PLANTA.

C. *Mit Alkalien.* Morphin löst sich in 117 Th. wässrigem *Ammoniak* von 0,97 spec. Gew. MERCK. Es bleibt beim Verdunsten der Lösung in Krystallen zurück. DUFLOS. MERCK. Frisch gefälltes Morphin löst sich in überschüssigem kohlensaurem und salzsaurem Ammoniak, doch schwieriger als in reinem. RIEGEL. FRESENIUS. Reines und essigsaures Morphin lösen sich in wässrigem Kupferoxyd-Ammoniak, Kupferoxydhydrat ausscheidend; aus der Lösung fällt, da das gebildete Morphin-Ammoniak leicht Ammoniak verliert, beständig Morphin nieder, welches dann wieder Kupferoxydhydrat fällt. KIEFFER.

Wässriges *Kali* und *Natron* lösen Morphin sehr leicht und setzen es an der Luft, im Verhältniss als sie Kohlensäure anziehen, in Krystallen ab. ROBINET. WITTSTOCK. Die Lösung ist durch Essigsäure, BRACONNOT, auch durch 2-fach-kohlensaure Alkalien und durch Salmiak fällbar.

Die Lösung von Morphin in *Barytwasser* lässt an der Luft ein Gemenge von Morphin und kohlensaurem Baryt fallen. ROBINET. — Warmes *Kalkwasser* löst Morphin leicht zu einer bitteren, durch Säuren fällbaren Flüssigkeit, BRACONNOT, die an der Luft kohlensauren Kalk und Morphin absetzt. ROBINET.

D. *Mit organischen Oxyden.* — Morphin löst sich nach CHOULANT in 42 Th. kaltem, 36 Th. kochendem *Weingeist*, nach BUCHHOLZ u. BRANDES in 24 Th. kochendem Weingeist von 92 Proc., nach MERCK in 90 Th. kaltem Weingeist von 96 Proc., nach PETTENKOFER in 40 Th. kaltem, 30 Th. siedendem, nach DUFLOS

in 20 Th. kaltem, 13,3 Th. siedendem absolutem Weingeist. Die Lösung in kaltem Weingeist von 96 Proc. wird durch Wasser nicht gefällt. MERCK.

Löst sich nicht in kaltem oder kochendem *Aether*. DUFLOS. MERCK. Wasserfreier Aether löst etwas Morphin, aber mit Wasser geschüttelter kaum Spuren, frisch gefälltes Morphin löst sich etwa 3 Mal reichlicher in Aether als krystallisirtes. PETIT. Weingeisthaltiger Aether löst Morphin. POLSTORF. Wässrigem Morphin, PETIT, den mit 1-fach oder 2-fach-kohlensaurem Natron übersättigten Morphinsalzlösungen entzieht Aether das Morphin, wenn er sogleich damit geschüttelt wird, nicht mehr wenn das Morphin krystallisch geworden ist. OTTO (*Ann. Pharm.* 100, 48). Aus Lösungen, welche überschüssige Kalilauge oder überschüssiges Ammoniak halten, nimmt Aether kein Morphin auf. A. PETIT (*N. J. Pharm.* 43, 45). — Morphin löst sich in *Essigvinester*. VALSER (*N. J. Pharm.* 43, 49).

Morphin löst sich in 60 Th., SCHLIMPERT (*N. Jahrb. Pharm.* 13, 248), in 175 Th. *Chloroform*. PETTENKOFER (*N. Jahrb. Pharm.* 10, 270). — Löst sich nicht in *Glycerin*. CAP u. GAROT (*N. J. Pharm.* 26, 81). — Löst sich besonders in heissem *Fuselöl*, J. ERDMANN; nicht in *Benzol*, RODGERS (*Anal. Zeitschr.* 1, 516), nicht in *fetten Oelen*. GEIGER. CAP u. GAROT.

Morphin wird durch *Pikrotoxin* löslicher in Wasser. PELLETIER u. COUERBE (*Ann. Chim. Phys.* 54, 186). Vergl. bei Brucin. — Es wird aus seiner Lösung in nicht überschüssiger Essigsäure, Schwefelsäure oder Salzsäure durch 5 bis 7 Th. *Blutkohle* oder geglühte Knochenkohle (auch aus seiner weingeistigen Lösung) gefällt, nicht aber durch feuchte, mit Salzsäure gereinigte und nicht wieder geglühte Knochenkohle. GUTHE. Kocht man salzsauren Opiumauszug mit Thierkohle bis zur Fällung alles Morphins, so gibt die gewaschene und getrocknete Kohle erst beim Auskochen mit sehr viel Weingeist das Morphin ab. BLEY (*N. Br. Arch.* 62, 162). Aehnliches fand LEFORT.

Gepaarte Verbindungen des Morphins.

Sulphomorphid.

$$C^{34}NH^{18}SO^{8} = C^{34}NH^{18}O^{5},SO^{3}.$$

ARPPE. *Ann. Pharm.* 55, 96.
LAURENT u. GERHARDT. *N. J. Pharm.* 14, 302; *N. Ann. Chim. Phys.* 24, 112; Ausz. *Compt. rend.* 27, 80; *J. pr. Chem.* 45, 369; *Ann. Pharm.* 68, 359.

Bildung. Beim Erhitzen von Morphin mit überschüssiger Schwefelsäure, beim Ueberleiten von wasserfreier Schwefelsäure über verwittertes Morphin. ARPPE.

Darstellung. Man dampft schwefelsaures Morphin mit wenig überschüssiger Schwefelsäure ab, erhitzt auf 150 bis 160°, fügt Wasser

zum braunen Rückstand, wobei sich ein weisser Körper abscheidet, kocht, bis sich dieser gelöst hat und filtrirt heiss. Beim Erkalten scheidet sich Sulphomorphid ab, von dem beim Auskochen des auf dem Filter gebliebenen braunen Rückstandes unter Zusatz von etwas Schwefelsäure noch mehr erhalten wird. Es ist durch Auswaschen von der anhängenden Schwefelsäure zu befreien. Arppe.

Eigenschaften. Nach dem Trocknen noch weisser als zuvor; wenn zu stark mit Schwefelsäure erhitzt wurde, bräunlich. Nicht krystallische mikroskopische runde Kugeln. Arppe. Wird beim Aufbewahren auch im zugeschmolzenen Rohr grün, so auch beim Erhitzen auf 130—150°. Laurent u. Gerhardt.

			Arppe. Mittel.	Laurent u. Gerhardt.
34 C	204	64,56	61,17	63,0
N	14	4,43	3,96	
18 H	18	5,69	5,69	5,8
S	16	5,06	5,76	5,4
8 O	64	20,26	23,42	
$C^{34}NH^{18}SO^{8}$	316	100,00	100,00	

Hält nach Arppe 4 At. Morphin auf 5 At. Schwefelsäure. Laurent u. Gerhardt verdoppeln obige Formel. — Vom schwefelsauren Morphin durch Mindergehalt von 2 At. Wasser verschieden, verhält sich zu diesem wie Sulfat-Ammon (I, 881) zum schwefelsauren Ammoniak.

Zersetzungen. 1. Nicht unzersetzt flüchtig, gibt beim *Erhitzen* auf Platinblech sehr voluminöse, schwer verbrennliche Kohle. Laurent u. Gerhardt. — 2. Die Lösung in heissem *Wasser* färbt sich beim Kochen smaragdgrün. — 3. Wird durch conc. *Säuren* oder *Alkalien* unter Bildung eines braunen Körpers zersetzt, ohne Morphin wiederzuerzeugen. Arppe.

Scheint sich etwas in *Wasser* zu lösen. — Löst sich sehr leicht in Wasser, welches *Salzsäure* oder *Schwefelsäure* hält, ohne Veränderung und ohne Salze zu bilden. Die sauren Lösungen werden durch Ammoniak, Kali und kohlensaures Ammoniak reichlich gefällt, ein Ueberschuss der ersteren, nicht des kohlensauren Ammoniaks löst den Niederschlag, der sich beim Stehen an der Luft grün färbt. — Aus der salzsauren Lösung fällen Barytsalze nur einen Theil des Schwefels als Schwefelsäure. Arppe.

Löst sich nicht in *Weingeist* und *Aether*. Arppe.

Formemorphin.

$$C^{36}NH^{21}O^{6} = C^{34}N(C^{2}H^{3})H^{16}O^{6},H^{2}.$$

H. How. *Chem. Soc. Qu. J.* 6, 125; *Ann. Pharm.* 88, 338.

Methylmorphin.

Wird als Hydriod-Formemorphin durch halbstündiges Erhitzen von feingepulvertem Morphin mit absolutem Weingeist und Jod-

formafer im zugeschmolzenen Rohr bei 100° erhalten. Man sammelt das ausgeschiedene Krystallpulver nach dem Erkalten und wäscht es mit Weingeist oder krystallisirt es aus heissem Wasser um.

Aus der warmen wässrigen Lösung des Hydriod-Formemorphins scheidet Silberoxyd Jodsilber, *wässriges Formemorphin* bildend, welches beim Verdunsten eine braune, durchscheinende amorphe Masse zurücklässt. Dieselbe wird durch ein Gemenge von Jodformafer und Weingeist schon in der Kälte unter Bildung brauner Flocken, bei 100° unter Bildung von braunem Harz angegriffen, ohne dass es gelingt ein Hydriod-Biformemorphin zu erhalten.

Hydriod-Formemorphin. — Farblose, glänzende, quadratisch-prismatische Nadeln, die bei 100° 4,15 Proc. Wasser (2 At. = 4,04 HO) verlieren. — Löst sich leicht in heissem Wasser.

	Bei 100°.		How.
36 C	216	50,57	50,47
N	14	3,27	
22 H	22	5,15	5,36
6 O	48	11,26	
J	127	29,75	29,66
$C^{34}N(C^{2}H^{3})H^{16}O^{6}$,HJ	427	100,00	

Vinemorphin.

$$C^{38}NH^{23}O^{6} = C^{34}N(C^{4}H^{5})H^{16}O^{6},H^{2}.$$

H. How. *Chem. Soc. Qu. J.* 6, 125; *Ann. Pharm.* 88, 336.

Aethylmorphin.

Wird als Hydriod-Vinemorphin durch 6-stündiges Erhitzen von feingepulvertem Morphin mit absolutem Weingeist und Jodvinafer im zugeschmolzenen Rohr bei 100° erhalten. Man sammelt die Krystalle nach dem Erkalten und wäscht sie mit Weingeist.

Aus der warmen wässrigen Lösung des Hydriod-Vinemorphins scheidet Silberoxyd Jodsilber, *wässriges Vinemorphin* bildend. Dieses färbt sich, sobald das Hydriodsalz völlig zersetzt ist, dunkel, rothbraun, ist stark ätzend und lässt beim Verdunsten durchscheinenden, festen, dunkelgefärbten Rückstand, der nicht krystallisirt.

Hydriod-Vinemorphin scheidet sich aus der Lösung in heissem Wasser beim Erkalten in feinen, weissen, luftbeständigen Nadeln, die bei 100° 1,98 Proc. Wasser = 1 At. verlieren. — Wird nicht durch Ammoniak oder Kalilauge zerlegt. Löst sich leicht in heissem Wasser und wässrigem, schwierig in absolutem Weingeist.

	Bei 100°.		How.
38 C	228	51,71	51,45
N	14	3,17	
24 H	24	5,44	5,74
6 O	48	10,87	
J	127	28,81	28,58
$C^{34}N(C^{4}H^{5})H^{16}O^{6}$,HJ	441	100,00	

Anhang zu Morphin.

1. Pseudomorphin.

PELLETIER. *J. Pharm.* 21, 575; *N. Br. Arch.* 5, 169; *Ann. Pharm.* 16, 49.

1835 von PELLETIER u. THIBOUMERY entdeckt. — Wurde in solchem Opium dessen wässriger Auszug viel Narcotin hielt, aber überhaupt nur 3 Mal gefunden. Das aus dem wässrigem Opiumauszuge durch Ammoniak gefällte Morphin hielt in diesen Fällen auch nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Weingeist noch Narcotin, daher es in Natronlauge gelöst und vom Narcotin abfiltrirt wurde. Nachdem die alkalische Lösung mit Schwefelsäure angesäuert, mit Ammoniak gefällt und vom niedergefallenen Morphin geschieden war, lieferte sie beim Einengen weissliche Schuppen von schwefelsäurehaltigem Pseudomorphin, die aus kochendem Wasser umkrystallisirt wurden. So hielten sie noch 8,83 Proc. Schwefelsäure, welche durch Kochen mit ammoniakhaltigem Wasser entzogen werden konnte.

Das schwefelsäurehaltige Pseudomorphin bildet perlglänzende, das schwefelsäurefreie matte Schuppen. Nicht schmelzbar oder sublimirbar. Ohne besondere Wirkung auf den Organismus.

Hält 51,7 Proc. C, 5,8 H, 4,08 N und 38,42 O, der Formel $C^{27}NH^{18}O^{14}$ entsprechend. PELLETIER. Vergl. COUERBE's Bemerkungen über diese Analyse *J. Pharm.* 22, 25, und PELLETIER's Entgegnung *J. Pharm.* 22, 31.

(Bei den folgenden Angaben ist zweifelhaft, ob sie sich auf schwefelsäurefreies Pseudomorphin beziehen. KR.) Pseudomorphin zersetzt sich beim Erhitzen schon vor dem Schmelzen. — Es liefert bei der *trocknen Destillation* wenig Oel, schwach saures Wasser, welches Ammoniak hält, und lässt aufgeblähte verbrennliche Kohle. — *Salpetersäure* färbt Pseudomorphin lebhaft roth wie Morphin, und verwandelt es endlich in Kleesäure. — *Vitriolöl* bräunt und zersetzt es. — *Eisenoxydsalze* färben es lebhaft blau, die Färbung verschwindet durch überschüssige Säuren (wie beim Morphin); auch löst sich Pseudomorphin reichlich in salzsaurem Eisenoxyd in der Kälte mit blauer, beim Erhitzen mit schmutzig grüner Farbe, die durch Ammoniak unter Ausscheidung von wenig Niederschlag weinroth wird.

Das Schwefelsäure haltende Pseudomorphin löst sich in 770 Th. *Wasser* von 14°, in 12,5 Th. kochendem, beim Erkalten krystallisirend, das durch Ammoniak von Schwefelsäure befreite ist noch schwieriger löslich. — Verdünnte *Säuren* befördern etwas die Lösung, besonders Salzsäure und Essigsäure, während verdünnte Salpetersäure und Schwefelsäure es kaum lösen. Ammoniak trübt die sauren Lösungen milchig.

Löst sich nicht merklich in *ammoniakhaltigem Wasser*, leicht in *Kali*- und *Natronlauge*, beim Neutralisiren wieder niederfallend.

Löst sich in absolutem *Weingeist* und *Aether* noch schwieriger als in Wasser; etwas mehr in Weingeist von 36° B.

2. Metamorphin.

WITTSTEIN. *Pharm. Viertelj.* 9, 481; *N. Br. Arch.* 105, 141; Ausz. *Krit. Zeitsch.* 4, 101.

Wurde ein Mal in den Rückständen von der Bereitung der Opiumtinctur gefunden und bei deren Verarbeitung auf Morphin nach COUERBE-MOHRS Methode (VII, 1327) als salzsaures Salz erhalten. Dieses wurde mit der seinem Salzsäuregehalt entsprechenden Menge schwefelsauren Silberoxyds zerlegt, vom Chlorsilber abfiltrirt und mit kohlensaurem Baryt digerirt, worauf dem ausgewaschenen Gemenge von kohlensaurem Baryt und Metamorphin letzteres durch Weingeist entzogen wurde.

Eigenschaften. Platte, sternförmig vereinigte, 1/15 Linie dicke, harte Säulen. Schmeckt anfangs nicht, dann sehr schwach beissend, nicht bitter. Wird bei langsamem Erhitzen auf 100° matt, bei 130° graubraun ohne zu schmelzen, aber schmilzt bei raschem Erhitzen zur farblosen Flüssigkeit. Reagirt in wässriger Lösung nicht, in weingeistiger schwach alkalisch.

Zersetzungen. 1. Das durch rasches *Erhitzen* geschmolzene Metamorphin schwärzt sich bei weiterem Erhitzen rasch und stösst alkalischen Dampf aus. Bei langsamem Erhitzen auf 225° zeigt es sich gebräunt, nicht aber geschmolzen. — 2. *Vitriolöl* löst Metamorphin unter schwacher, vorübergehender Färbung, sich dann schwach graubraun färbend; es löst salzsaures Metamorphin beim Erwärmen mit schmutzig rother Färbung. — 3. Wässriges Metamorphin färbt *Jodsäure* gelblich und macht langsam Jod frei. — 4. Färbt sich mit *Salpetersäure* von 1,33 spec. Gew. orangeroth und löst sich mit gelber Farbe. — 5. *Salzsaures Eisenoxyd* färbt wässriges Metamorphin nicht und salzsaures Metamorphin graublau. — 6. *Salpetersaures Silberoxyd* trübt wässriges Metamorphin grauschwarz; aus salzsaurem Metamorphin und überschüssigem kohlensaurem Silberoxyd wird Chlorsilber, aber statt des Metamorphins ein braunes Zersetzungsproduct erhalten.

Verbindungen. Metamorphin löst sich in 6000 Th. kaltem, in 70 Th. kochendem *Wasser.*

Es vereinigt sich mit den Säuren zu *Salzen.* — Es löst sich rasch in *Kalilauge*, langsamer in wässrigem *Ammoniak*, auch in wässrigem kohlensaurem Ammoniak und Kali, besonders in der Wärme. Dieselben Flüssigkeiten lösen das salzsaure Salz.

Salzsaures Metamorphin. — Weisse, feine, seidenglänzende Nadeln, in wässriger Lösung stark und rein bitter. — Löst sich in 25 Th. kaltem, 2 Th. kochendem Wasser, schwieriger in kaltem und in 2 Th. kochendem Weingeist, nicht in Aether. — Verliert bei 100° 11,56 Proc. Wasser und hält dann 12,21 Proc. Salzsäure, [also mehr Salzsäure als das (lufttrockne) 6-fach-gewässerte salzsaure Morphin, Wittstein, aber nahezu ebensoviel wie das bei 100° getrocknete Morphinsalz, mit dem es vielleicht isomer ist. Ludwig (*Apoth. Zeit.* 1, 41)].

Aus salzsaurem Metamorphin scheidet *Chlorquecksilber* weisse Flocken, *Dreifach-Chlorgold* röthlichgelbe, *Chlorplatin* hellgelbe in Wasser lösliche Flocken. *Gerbsäure* trübt die Lösung gelbweiss, schwach.

Metamorphin löst sich in 330 Th. kaltem, in 9 Th. kochendem *Weingeist* von 90 Proc. Es löst sich nicht in *Aether.*

3. Porphyroxin.

E. Merck. *Ann. Pharm.* 21, 201.

Findet sich zu 1/2 Proc. im indischen, auch im Smyrnaer Opium und wahrscheinlich auch in den übrigen Sorten, nicht im weingeistigen Auszuge der inländischen Mohnköpfe. — Ueber Gibb's Porphyroxin s. den Anhang zu Chelerythrin, $C^{36}NH^{17}O^{8}$.

Auf das Verhalten des Porphyroxin's gegen Säuren gründet Häussler (*N. J. Pharm.* 14, 187) eine Erkennungsmethode des Opiums. Siehe auch Robertson (*N. J. Pharm.* 22, 190; *Lieb. Kopp* 1852, 742).

Darstellung. Erschöpft man Opium mit kochendem Aether, erwärmt den Rückstand mit Wasser und wenig kohlensaurem Kali und behandelt ihn darauf wieder mit kochendem Aether, so nimmt dieser Codeïn, Thebaïn, Porphyroxin und Federharz auf, die bei freiwilligem Verdunsten zurückbleiben. Man löst sie in kalter, sehr verdünnter Salzsäure, filtrirt und fällt mit Ammoniak, wo Codeïn gelöst bleibt, Thebaïn und Porphyroxin niederfallen. Der getrocknete und zerriebene Niederschlag wird in kochendem Aether gelöst, welche Lösung an der Luft verdunstet Krystalle von Thebaïn und harziges Porphyroxin zurücklässt, durch Weingeist, welcher Porphyroxin leicht auflöst, zu trennen.

Eigenschaften. Feine glänzende Nadeln. Neutral.

Färbt sich mit *Vitriolöl*, sowie mit *Salpeterschwefelsäure* olivengrün. — Die farblose Lösung in verdünnter *Schwefelsäure*, *Salzsäure* oder *Salpetersäure* färbt sich beim Kochen purpurroth, bei Verdünnung rosenroth, die in *Essigsäure* bleibt auch beim Kochen ungefärbt. Alkalien entfärben die Flüssigkeiten und erzeugen weissen Niederschlag, hierauf stellen, ohne dass Erwärmen nöthig wäre, alle Säuren, auch Essigsäure, die rothe Färbung wieder her. Die purpurrothe Lösung in Salzsäure wird durch Zinnsalz und durch Gerbsäure gefällt; durch Bleizucker wird sie rosenroth, durch Chlorgold schmutzig roth, durch Kupfervitriol nicht gefällt. Salzsaures Eisenoxydul färbt die Lösung braun.

Löst sich nicht in *Wasser*. Riegel.

Porphyroxin wird aus der farblosen Lösung in kalten verdünnten *Säuren* durch Alkalien als lockere voluminöse Masse gefällt, die beim Erwärmen zusammenballt und nach dem Erkalten leicht zerreiblich ist. Merck. Löst sich schwierig in conc. wässriger Tartersäure, durch 2-fach-kohlensaures Natron schmutzig-weiss fällbar, unlöslich im Ueberschuss des Fällungsmittels. Riegel (*N. Br. Arch.* 58, 288). — Es löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Stammkern $C^{34}H^{26}$; *Sauerstoffkern* $C^{34}H^{16}O^{10}$.

Evernsäure.

$$C^{34}H^{16}O^{14} = C^{34}H^{16}O^{10},O^{4}.$$

Stenhouse. *Phil. Trans.* 1848, 79; *Ann. Pharm.* 68, 83; Ausz. *N. J. Pharm.* 15, 229.

O. Hesse. *Ann. Pharm.* 117, 297.

Vorkommen. In der *Evernia prunastri*, nach Stenhouse neben Usninsäure, nach Hesse in wechselnder, zuweilen nur in sehr kleiner Menge. — Rochleder u. Heldt, welche Lecanorsäure (VI,293) in der *Ev. prunastri* fanden, scheinen eine andere Flechte untersucht zu haben. Stenhouse.

Darstellung. Man fällt den mit verdünnter Kalkmilch (wie bei Darst. von Lecanorsäure, VI, 294, 3) bereiteten Auszug der Flechte mit Salzsäure und kocht den Niederschlag mit verdünntem Weingeist aus, oder man trocknet und erschöpft ihn mit Aether. Die in Lösung gegangene Evernsäure ist durch Umkrystallisiren mit Hülfe von Thierkohle zu reinigen. — Stenhouse behandelt den mit Salzsäure erzeugten Niederschlag nur so lange mit Weingeist, bis sich $^2/_3$ gelöst haben, wo die Usninsäure zurückbleibt.

Eigenschaften. Geruch- und geschmacklose, farblose Nadeln von saurer Reaction, die bei 100° kein Wasser verlieren. Stenhouse. Weisse kugelig-gehäufte Krystalle, die bei etwa 164° schmelzen. Hesse.

Ueber Vitriolöl oder bei 100°.			Stenhouse. Mittel.	Hesse.
34 C	204	61,44	61,62	61,5
16 H	16	4,82	5,08	5,2
14 O	112	33,74	33,30	33,3
$C^{34}H^{16}O^{14}$	332	100,00	100,00	100,0

Zersetzungen. 1. *Verbrennt* auf Platinblech leicht und ohne Rückstand. — 2. Liefert bei der *trocknen Destillation* brenzliches Oel und ein Sublimat von Orcin. Stenhouse. — 3. Die Säure ver-

schluckt *Brom.* HESSE. — 4. Wässriger *Chlorkalk* färbt sie gelblich. STENHOUSE. — 5. Die Lösung in überschüssigem *Ammoniak* färbt sich an der Luft in einigen Tagen dunkelroth. — 6. Kocht man die Lösung in wenig überschüssiger *Kalilauge* oder mit *Barytwasser* einige Minuten, so werden Everninsäure, Orcin und Kohlensäure gebildet. STENHOUSE. $C^{34}H^{16}O^{14} + 2HO = C^{18}H^{8}O^{8} + C^{14}H^{8}O^{4} + 2CO^{2}$, aber vielleicht entsteht anfangs neben Everninsäure Orsellinsäure (VI, 288), die dann weiter in Kohlensäure und Orcin zerfällt. STRECKER (*Ann. Pharm.* 68, 112).

Verbindungen. Löst sich nicht in kaltem, wenig in kochendem *Wasser,* sich beim Erkalten in weissen Flecken abscheidend. STENHOUSE.

Kalisalz. — Die Lösung von Evernsäure in überschüssiger kalter Kalilauge gesteht beim Einleiten von Kohlensäure zum Krystallbrei, indem das Kalisalz leicht in Kalilauge, nicht aber in kaltem Wasser und kohlensaurem Kali löslich ist. Man reinigt die Krystalle durch Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist mit Hülfe von Thierkohle. — Farblos und schön seidenglänzend. STENHOUSE.

	Krystalle.		STENHOUSE. Mittel.
34 C	204	55,14	55,55
15 H	15	4,06	4,35
13 O	104	28,10	27,80
KO	47	12,70	12,30
$C^{34}H^{15}KO^{14}$	370	100,00	100,00

Barytsalz. — Man zerreibt die Säure mit Barytwasser, leitet Kohlensäure ein und behandelt den Niederschlag mit verdünntem warmem Weingeist, der das Salz aufnimmt und beim Verdunsten in kleinen, schweren Krystallgruppen absetzt. — Löst sich wenig in Wasser, sehr leicht in schwachem Weingeist. STENHOUSE. HESSE.

	Bei 100°.		STENHOUSE. Mittel.
34 C	204	49,95	50,31
16 H	16	3,91	4,03
14 O	112	27,48	27,23
BaO	76,4	18,66	18,43
$C^{34}BaH^{15}O^{14}$ + Aq.	408,4	100,00	100,00

Hält also bei 100° noch 1 At. Wasser. STENHOUSE. HESSE. Letzterer fand 18,65 Proc. Baryt.

Die Säure löst sich in kaltem, sehr reichlich in heissem *Weingeist* und leicht in *Aether.* STENHOUSE.

Nachtrag zu VI, 709.

1. Everninsäure.

$$C^{18}H^{10}O^{8} = C^{18}H^{10}O^{4},O^{4}.$$

STENHOUSE. *Ann. Pharm.* 68, 86.
HESSE. *Ann. Pharm.* 117, 299.

Bildung. Beim Kochen von Evernsäure mit starken Basen (VII, 1854). STENHOUSE.

Darstellung. Man kocht Evernsäure kurze Zeit mit schwach überschüssigem Barytwasser, filtrirt vom kohlensauren Baryt ab, fällt die gebildete Everninsäure durch Salzsäure und reinigt durch Umkrystallisiren mit Thierkohle. Im Filtrat findet sich das Orcin. STENHOUSE. Bei reichem Gehalt an Evernsäure kann man die Flechte mit Wasser auskochen, das schwach saure Decoct weit einengen und nach Entfernung der ausgeschiedenen braunen Substanzen mit Salzsäure versetzen, wo sich die anfangs milchige Flüssigkeit nach einigem Stehen durch Abscheidung von krystallischer Everninsäure klärt. Diese ist aus kochendem verdünnten Weingeist umzukrystallisiren und nach dem Neutralisiren mit Ammoniak mittelst Thierkohle zu entfärben, worauf man das Ammoniaksalz mit Salzsäure zerlegt. HESSE.

Eigenschaften. Lange, seidenglänzende, haarfeine Nadeln. STENHOUSE. Der Benzoesäure ähnliche Krystalle von 157° Schmelzpunct, HESSE, die bei höherer Temperatur erstickenden Geruch und farbloses Sublimat (von unveränderter Säure? KR.) ausgeben. STENHOUSE. HESSE. Geruchlos, geschmacklos, STENHOUSE, schmeckt schwach sauer. HESSE. Röthet Lackmus. Verliert bei 100° nicht an Gewicht.

	Krystalle.		STENHOUSE.	HESSE. Mittel.
18 C	108	59,34	59,37	58,9
10 H	10	5,49	5,72	5,6
8 O	64	35,17	34,91	35,5
$C^{18}H^{10}O^8$	182	100,00	100,00	100,00

Von Orsellinsäure (VI, 288) und Carbohydrochinonsäure (VII, 1163) durch C^2H^2 und C^4H^4 verschieden, aber nicht mit diesen Säuren homolog. HESSE. — Isomer mit Veratrumsäure (VI, 709).

Wird durch kalte verdünnte *Salpetersäure* kaum angegriffen, durch concentrirte beim Erwärmen unter Entwicklung rother Dämpfe gelöst. Dabei entstehen Evernitinsäure und Oxalsäure. HESSE. — Löst sich in *Vitriolöl*, die Lösung färbt sich nach einiger Zeit braun; löst sich mit brauner Farbe in rauchender Schwefelsäure und verkohlt beim Erhitzen unter Entwicklung schwefliger Säure. HESSE. — Röthet in *ammoniakalischer* Lösung sich nicht an der Luft. — Färbt sich mit *Chlorkalk* gelblich. — Erzeugt beim Kochen mit *Kalilauge* oder *Barytwasser* kein Orcin. STENHOUSE. — Wässrige Everninsäure färbt sich mit *salzsaurem Eisenoxyd* violett. HESSE.

Löst sich kaum in kaltem, leicht in kochendem *Wasser*.

Everninsaures Kali. — Krystallblätter, die sich sehr leicht in Wasser und heissem Weingeist, wenig in kaltem schwachem Weingeist lösen. STENHOUSE.

Barytsalz. — Man kocht Evernsäure mit wenig überschüssigem Barytwasser, neutralisirt durch Einleiten von Kohlensäure, filtrirt, dampft ab und entzieht dem Rückstande durch Waschen mit Aether oder kaltem Weingeist Orcin und Farbstoff. Das ungelöst gebliebene Barytsalz wird aus warmem schwachem Weingeist krystallisirt er-

halten. — Harte, vierseitige Säulen, die nach 2-tägigem Trocknen im Vacuum 2 At., nach 4-tägigem 1 At. Wasser halten, das sie bei 100° abgeben.

Wasserfrei.			Mit 1 At. Wasser.			Mit 2 At. Wasser.		
18 C	108	43,30	18 C	108	41,79	18 C	108	40,38
9 H	9	3,61	10 H	10	3,87	11 H	11	4,11
7 O	56	22,46	8 O	64	24,82	9 O	72	26,94
BaO	76,4	30,63	BaO	76,4	29,52	BaO	76,4	28,57
	249,4	100,00		258,4	100,00		267,4	100,00

Analysen von Stenhouse.

	Bei 100°.	4 Tage im Vacuum.	2 Tage im Vacuum.
C	43,13	42,12	41,11
H	3,91	4,24	4,28
O	22,80	24,36	26,41
BaO	30,16	29,28	28,20
	100,00	100,00	100,00

Silbersalz. — Wird aus dem Ammoniaksalz durch Silbersalpeter als weisser Niederschlag gefällt. Stenhouse.

			Stenhouse.
18 C	108	37,37	37,12
9 H	9	3,12	3,22
7 O	56	19,38	19,66
AgO	116	40,13	40,00
$C^{18}H^9AgO^8$	289	100,00	100,00

Everninsäure löst sich leicht in heissem *Weingeist.* Sie löst sich in *Aether*, Stenhouse, weniger leicht in kochendem *Benzol.*

2. Everninvinester.

$$C^{22}H^{14}O^8 = C^4H^5O,C^{18}H^9O^7.$$

Stenhouse. *Ann. Pharm.* 68, 90.

Everninsaures Aethyloxyd.

Kocht man Evernsäure mit starkem Weingeist und etwas Kalihydrat kurze Zeit bis zur Lösung, leitet in die braune Flüssigkeit Kohlensäuregas, engt ein und lässt erkalten, so werden lange Säulen erhalten, während die Mutterlauge Orcin hält. — Dieselben Krystalle entstehen bei 8- bis 10-stündigem Kochen von Evernsäure mit absolutem Weingeist und werden nach dem Abdampfen zur Trockne und Ausziehen des Orcins mit kaltem Wasser, aber mit Harz verunreinigt erhalten. Sie bilden sich nicht beim Einleiten von Salzsäuregas in weingeistige Everninsäure, welche daher nur im Entstehungszustande den Vinester zu erzeugen scheint.

Weisse lange Säulen, die bei 56° schmelzen und beim Erkalten krystallisch erstarren. Geruchlos, geschmacklos.

			Stenhouse. Mittel.
22 C	132	62,86	62,93
14 H	14	6,67	6,94
8 O	64	30,47	30,13
$C^4H^5O,C^{18}H^9O^7$	210	100,00	100,00

STENHOUSE erhielt durch schmelzendes Kalihydrat Weingeist, aber kein Orcin, daher der Ester nicht derjenige der Evernsäure sein kann.

Wird durch kochende *Salzsäure* nicht verändert, durch *Chlorkalklösung* nicht gefärbt. — Die weingeistige Lösung bleibt beim Kochen mit *Kalilauge* unverändert.

Löst sich kaum in kaltem, sehr wenig in kochendem *Wasser*, nicht in wässrigem *Ammoniak* und *kohlensaurem Kali*, aber leicht in *Kalilauge*, durch Salzsäure unverändert fällbar. — Seine Lösungen werden durch *Bleiessig* nicht gefällt.

Löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

3. Evernitinsäure.

$$?C^{18}N^{3}H^{9}O^{16} = C^{18}X^{3}H^{9},O^{4}.$$

HESSE. *Ann. Pharm.* 117, 300.

Vergl. VII, 1355.

Man erwärmt Everninsäure mit ihrem zehnfachen Gewicht reiner concentrirter Salpetersäure bis zur Lösung, die unter Freiwerden von Salpetergas erfolgt; neutralisirt mit kohlensaurem Natron, verdunstet zur Trockne und kocht den Rückstand mit Weingeist aus. Die Lösung scheidet nach dem Abdestilliren des meisten Weingeists und dem Erkälten wenig amorphe Substanz aus, die man beseitigt, worauf Salpetersäure aus dem Filtrat Evernitinsäure scheidet.

Haardünne, blassgelbe Säulen, oft mehrere Zoll lang oder weisses krystallisches Pulver. Reagirt in weingeistiger, nicht in wässriger Lösung sauer. — Schmilzt beim Erhitzen und verkohlt dann; bei raschem Erhitzen tritt schwaches Verpuffen ein.

Löst sich in 830 bis 1000 Th. *Wasser* von 25°, leichter in kochendem mit gelber Farbe. Die Lösung schmeckt herbe, färbt die Haut gelb und trübt sich beim Erkalten durch Ausscheidung von Oeltropfen, die dann zu Krystallen werden.

Löst sich in *Salpetersäure*.

Kalisalz. — Die Lösung von Evernitinsäure in wässriger Kalilauge scheidet beim Einleiten von Kohlensäure das meiste Kalisalz aus, das man mit kaltem Wasser wäscht und an der Luft trocknet. — Neutrale, orangerothe Nadeln, die beim Erhitzen verpuffen und durch Vitriolöl verkohlt werden. Löst sich in Wasser und Weingeist mit gelber Farbe. — Verliert neben Vitriolöl 6,7 Proc. Wasser (3 At. = 6,76 Proc.).

Ueber Vitriolöl.			HESSE.
18 C	108	29,00	28,6
3 N	42	11,28	
8 H	8	2,12	2,8
17 O	136	36,55	
2 K	78,4	21,05	21,7
$C^{18}X^{3}K^{2}H^{7}O^{4}$ + Aq.	372,4	100,00	

HESSE hält auch die Formel $C^{18}K^{2}X^{3}H^{6}O^{6}$ + 3Aq., die nahezu dieselben Zahlen erfordert, für möglich.

Barytsalz. — Braungelbe Nadeln, die sich aus der mit Essigsäure und essigsaurem Baryt versetzten Lösung des Natronsalzes nach einiger Zeit scheiden. — Verpufft sehr heftig und lässt Kohle.

Bleisalz. — Aus löslichen evernitinsauren Salzen, die man mit wenig Essigsäure oder Salpetersäure versetzt hat, fällt Bleizucker braungelbe, sternförmig-gruppirte Nadeln, die beim Erhitzen verpuffen und bei 100° getrocknet 30 Proc. Blei enthalten. — Andere Salze entstehen in neutralen oder basischen Lösungen.

Evernitinsäure löst sich leicht in *Weingeist*. Sie löst sich in *Aether*.

Stammkern $C^{34}H^{28}$; *Sauerstoffstickstoffkern* $C^{34}NH^{21}O^{6}$.

Atropin.

$$C^{34}NH^{23}O^{6} = C^{34}NH^{21}O^{6},H^{2}.$$

Geiger u. Hesse. *Ann. Pharm.* 5, 43 und 6, 44; ferner 7, 269 und 272.
Liebig. *Ann. Pharm.* 6, 66.
Mein. *Ann. Pharm.* 6, 67.
O. Henry. *J. Pharm.* 21, 226.
Brandes. *Ann. Pharm.* 9, 122.
H. Trommsdorff. *N. Br. Arch.* 18, 82.
W. Richter. *J. pr. Chem.* 11, 29; Ausz. *Ann. Pharm.* 24, 212.
v. Planta. *Ann. Pharm.* 74, 245; *Pharm. Centr.* 1850, 561; *Chem. Gaz.* 1850, 349; *Lieb. Kopp* 1850, 433.
Hinterberger. *Wien. Acad. Ber.* 7, 432; *Ann. Pharm.* 82, 318.
H. Ludwig. *N. Br. Arch.* 107, 129.
Wormley. *Chem. News* 11, 13; *Chim. pure* 2, 429.

Daturin. — 1831 von Mein, 1833 von Geiger u. Hesse entdeckt, welche Letzteren auch zeigten, dass die bis dahin als Atropin beschriebenen Producte, insbesondere das flüchtige Atropin von Brandes (*Ann. Pharm.* 1, 68 und 230) nicht das wirksame Princip der Belladonna, überhaupt nichts Reines seien. Liebig und v. Planta stellten die Zusammensetzung des Atropins fest, letzterer bewies seine Einerleiheit mit Daturin.

Vorkommen. In *Atropa Belladonna* und *Datura Stramonium.* — Im Samen von *Datura arborea.* Walz (*Jahrb. pr. Pharm.* 24, 353).

Richter's *Atropasäure* aus Belladonnawurzeln bildet lange spitze Krystalle, flüchtig, von Benzoesäure verschieden, nicht genügend untersucht (*J. pr. Chem.* 11, 33).

Käufliches Atropin hält nach Hübschmann (*Schweiz. Pharm. Zeitschr.* 1858, Nr. 5; *Pharm. Viertelj.* 8, 126; *N. Br. Arch.* 96, 62) eine zweite Basis, Hübschmann's *Belladonnin* beigemengt, welche bei unvollständigem Ausfällen eines Atropinsalzes mit kohlensaurem Kali zuerst als zusammenfliessendes Harz niederfällt. Sie bildet ein fast farbloses amorphes Gummi von schwach bitterem, brennend scharfem Geschmack und reagirt alkalisch. Sie ist wenig löslich in Wasser, neutralisirt die Säuren und wird aus ihrem schwefelsauren Salz durch Ammoniak gefällt. Ihre Lösung in wässrigem Weingeist fällt Brechweinstein weiss, Zweifach-Jodkalium orangefarben, salpetersaures Silberoxyd grau und Chlorgold röthlich gelb, nicht Bleiessig und Schwefelcyankalium. Das schwefelsaure Belladonnin wird durch Gerbsäure weiss gefällt. Belladonnin ist löslich in Weingeist und Aether. Vielleicht amorphes Atropin? Kr. — Ueber Lübekind's Belladonnin siehe *N. Br. Arch.* 18, 75 und *Berzel. Jahresber.* 20, 325.

Darstellung. Aus Belladonnakraut. 1. Man zerquetscht die frische, unmittelbar vor der Blüthe gesammelte Pflanze, presst den Saft aus, erhitzt ihn zum Gerinnen von Eiweiss auf 80 bis 90°, filtrirt, lässt erkalten und fügt auf je ein Liter 4 Gramm Aetzkali und 30 Gr. Chloroform hinzu. Nach dem Schütteln und halbstündigem Stehen scheidet sich das Chloroform mit Atropin beladen als grünliches Oel am Boden ab, das man sammelt, mit Wasser wäscht und der Destillation unterwirft. Man löst den Rückstand in schwefelsäurehaltigem Wasser, filtrirt, versetzt das Filtrat mit kohlensaurem Kali, sammelt das ausgeschiedene Atropin und reinigt es durch Umkrystallisiren aus Weingeist. Rabourdin (*N. J. Pharm.* 18, 407; *J. pr. Chem.* 51, 256). Auch aus dem *Extractum Belladonnae* wird so Atropin er-

halten. Rabourdin. — 2. Man löst Belladonnaextract in Wasser, filtrirt, versetzt mit überschüssigem Aetznatron und schüttelt mit Aether, den man nach dem Abheben erneuert. Der erste ätherische Auszug lässt beim Verdunsten gelbliches, der zweite grünliches Atropin; dem 2 Mal mit Aether behandelten Extract entzieht Aetherweingeist noch etwas, aber unreineres Atropin, das man durch Auflösen in Schwefelsäure, Ausscheiden mit Natronlauge und Aufnehmen mit Aether reinigt. — Da sämmtliches so erhaltene Atropin noch Blattgrün und Fett hält, so digerirt man seine Lösung in etwas überschüssiger verdünnter Schwefelsäure mit Thierkohle, bis sie blassgelb geworden, filtrirt, fällt mit Natronlauge, sammelt den Niederschlag, wenn er sich nicht vermehrt, wäscht, presst, trocknet und lässt aus kochendem Wasser krystallisiren. Geiger u. Hesse.

Aus Belladonnawurzeln. 1. Man erschöpft frische feingepulverte Wurzeln durch mehrtägiges Digeriren mit Weingeist, schüttelt die Tincturen mit $^1/_{24}$ vom Gewicht der angewandten Wurzeln an trocknem Kalkhydrat, lässt 24 Stunden stehen, filtrirt, neutralisirt mit verdünnter Schwefelsäure, beseitigt den ausgeschiedenen Gips durch Filtriren, den Weingeist durch Abdestilliren und versetzt den Rückstand, wenn er das 2-fache vom Gewicht der angewandten Wurzeln beträgt, tropfenweise mit conc. kohlensaurem Kali, bis sich die Flüssigkeit schmutzig getrübt hat. Sie scheidet beim Stehen Harz ab, das man nach einigen Stunden abfiltrirt, worauf das mit mehr kohlensaurem Kali versetzte Filtrat bei 12-bis 24-stündigem Stehen Atropin auskrystallisiren lässt. Dieses wird gesammelt, gepresst, getrocknet, mit Wasser angerührt, wieder gepresst und getrocknet, hierauf durch Auflösen in Weingeist und Eingiessen dieser Lösung in Wasser beim Stehen, nöthigenfalls nach dem Einengen krystallisirt erhalten und durch Umkrystallisiren gereinigt. Mein. — 2. Procter (*Kühtze's Notizen* 13, 13) durchtränkt und erschöpft gepulverte Wurzeln im Verdrängungsapparate mit Weingeist, schüttelt die Tinctur mit gelöschtem Kalk, lässt 24 Stunden damit stehen, übersättigt die abgegossene Flüssigkeit schwach mit Schwefelsäure, filtrirt und verdunstet zum Syrup. Er entfernt ausgeschiedenes Fett, verdünnt, filtrirt, schüttelt das Filtrat mit Chloroform (in dem sich das schwefelsaure Atropin nicht löst), entfernt das Chloroform, setzt Kalilauge bis zur alkalischen Reaction, dann frisches Chloroform hinzu, welches jetzt das Atropin aufnimmt und nachdem es von der übrigen Flüssigkeit getrennt ist beim Verdunsten zurücklässt. Reinigung durch Umkrystallisiren aus Weingeist mit Hülfe von Thierkohle. — 3. Man erschöpft 8 Pfund Belladonnawurzeln mit kaltem Wasser, bringt das Infusum durch Zusatz von Bierhefe bei 20 bis 30° in Gährung, um den Zucker zu zerstören, filtrirt nach beendigter Gährung, kocht auf, verdampft das Filtrat zum Syrup und versetzt diesen mit 8 Unzen Ammoniakwasser und 4 Pfd. Weingeist. Die nach 24-stündigem Stehen decanthirte Tinctur wird destillirt, der Rückstand im Wasserbade zum Extract verdunstet, welches man mit 2 Unzen Ammoniak und 1 Pfd. Weingeist, dann noch mit 1 Pfd. Aether schüttelt. Man unterwirft die vom Bodensatze getrennte wasserhelle Flüssigkeit der Destillation, bringt den Rückstand mit Wasser zur Syrupsdicke und zerrührt

ihn mit conc. Ammoniak, wodurch alles Atropin als gelbbrauner Niederschlag gefällt wird, während Atropasäure u. A. gelöst bleiben. Der Niederschlag wird mit Ammoniakwasser gewaschen, unter wenig Wasser im Wasserbade geschmolzen, mit 16 Th. Wasser erwärmt, mit sehr verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und mit Thierkohle zum Kochen erhitzt. Das zur Krystallisation verdampfte Filtrat sogleich mit Ammoniak versetzt, scheidet weisses Atropin aus, welches man mit Ammoniak wäscht und durch Schmelzen unter wenig Wasser von Ammoniak befreit. W. Richter.

Bouchardat (*Lieb. Kopp* 1849, 387; *Gerhardt Traité* 4, 201) fällt das Atropin aus seiner wässrigen Lösung durch Zweifach-Jodkalium, zerlegt den Niederschlag durch Zink und Wasser und zieht nach Zerlegung des Jodzinks durch kohlensaures Kali das Atropin mit Weingeist aus. — Vergl. Henry's Weise IV, 152, 3; das Verfahren von Sam. Simes *J. Pharm.* 20, 201. — Nach Luxton's Verfahren (*Phil. Journ. Trans.* 14, 299) wird kein Atropin, sondern phosphorsaure Ammoniak-Magnesia erhalten. F. Muck (*Pharm. Viertelj.* 5, 219). Weppen (*N. Br. Arch.* 87, 152).

Wendet man Daturasamen zur Darstellung von Atropin an, so ist derselbe anhaltend mit Weingeist zu kochen. — Bei jeder Darstellung des Atropins ist Kochen oder längere Berührung mit kaustischen Alkalien oder Magnesia zu vermeiden. Geiger u. Hesse. Brandes. — Die Ausbeute beträgt höchstens 1/5 Proc. der getrockneten Belladonnawurzel, (bei Anwendung von Belladonnakraut oder Stechapfelsamen weniger). Procter. — Ueber Nachweis von Atropin im Harn vergifteter Personen s. Allan (*Ann. Pharm.* 74, 233). Vergl. auch Bley (*N. Br. Arch.* 91, 1).

Eigenschaften. Farblose glänzende büschelförmig-geordnete Säulen und Nadeln; wird aus Weingeist theils in Krystallen, theils als Glas erhalten, das erst später krystallisch wird. Geiger u. Hesse. Schmilzt ohne Gewichtsverlust bei 90° zur klaren, durchsichtigen, beim Erkalten brüchigen Masse, die bei weiterem Erhitzen und Erkälten Nadelsterne zeigt und bei 140° theilweis unzersetzt verdampft. v. Planta, Geiger u. Hesse. Zwischen zwei Uhrgläsern sublimirt ein Theil, der sich als Firniss, Mein, in undeutlichen Krystallen, Richter, verdichtet. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser wird ein kleiner Theil verflüchtigt. Geiger u. Hesse. — Schwerer als Wasser. Geruchlos, riecht im unreinen Zustande widrig. Schmeckt sehr widrig bitter mit lang anhaltendem Nachgeschmack. Wirkt giftig narkotisch, erweitert ins Auge gestrichen die Pupille. Geiger u. Hesse. Mein. Ueber Wirkung des Atropins s. Schroff (*N. Repert.* 5, 503), Czermak (*Wien. Acad. Ber.* 39, 432 und 526). Nach Vergiftung mit Stramonium findet es sich im Harn. Allan. — Luftbeständig. Reagirt alkalisch auf Lakmus und Curcuma. Geiger u. Hesse. Mein. Zeigt schwaches Rotationsvermögen nach links. Buignet (*Compt. rend.* 52, 1085).

				Liebig.	v. Planta.	
					a. Mittel	b.
34	C	204	70,58	70,03	70,28	69,80
	N	14	4,84	4,83	5,26	4,94
23	H	23	7,95	7,83	8,23	8,01
6	O	48	16,60	17,31	16,28	17,75
$C^{34}NH^{23}O^{6}$		289	100,00	100,00	100,00	100,00

a aus Atropa, b aus Datura erhalten.

Zersetzungen. 1. Färbt sich bei anhaltendem *Erhitzen* auf 100° braun ohne weitere Veränderung, wird bei 150 bis 190° dunkler

und theilweis verflüchtigt. Bei stärkerem Erhitzen geht anfangs wenig wässrig-ölige Flüssigkeit über, welche sehr giftig ist, dann dickes braunes Brenzöl mit ammoniakalischen Dämpfen, während Kohle bleibt. GEIGER u. HESSE. — 2. Wird es bei Luftzutritt erhitzt, so bläht es sich auf, stösst widrig riechende weisse Nebel aus, *verbrennt* mit heller, stark russender Flamme und lässt glänzende schwarze Kohle, die bei anhaltendem Glühen verschwindet. GEIGER u. HESSE. MEIN. Der Dampf des verbrennenden Atropins riecht benzoesäureartig. LUDWIG. — 3. Mit *Wasser* und Luft längere Zeit bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur in Berührung wird es unkrystallisirbar, gelb, widrig riechend und in jeder Menge Wasser löslich, doch nicht vollständig zersetzt. GEIGER u. HESSE. — 4. Färbt sich in *Chlorgase* blassgelb, schmilzt und wird in salzsaures Atropin verwandelt, ohne dass weitere Veränderung erfolgt. GEIGER u. HESSE. — 5. Conc. *Salpetersäure* löst Atropin mit blassgelber Farbe, die Lösung färbt sich beim Erhitzen orange, entwickelt wenig salpetrige Dämpfe und wird beim Kochen wasserhell. Sie hält keine Kleesäure, zeigt noch die Reactionen des Atropins mit Jodtinctur und Gallustinctur, aber wirkt kaum noch auf die Pupille. GEIGER u. HESSE. — 6. Wässriges *chromsaures Kali* wird durch Atropin erst nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure reducirt, beim Kochen und Einengen der grünen Lösung entweicht Benzoesäure, worauf Kali aus dem Rückstand alkalische Dämpfe von Häringsgeruch entwickelt. $C^{34}NH^{23}O^{6} = C^{14}H^{8}O^{2}$ (Benzalkohol) + $C^{14}H^{6}O^{4}$ (Benzoesäure) + $C^{6}NH^{9}$ (Propylamin). H. LUDWIG. Vergl. d. Zers. mit Baryt. — 7. *Vitriolöl* löst Atropin in der Kälte ohne Färbung, die Lösung färbt sich beim Erhitzen roth, dann schwarz und entwickelt schweflige Säure. GEIGER u. HESSE. Die farblose Lösung von Atropin in kaltem Vitriolöl bräunt sich beim Erhitzen, MEIN, GUY; dabei Geruch nach Orangeblüthen entwickelnd. GULIELMO (*Pharm. Viertelj.* 12, 212). — 8. Setzt man die verdünnte Lösung von schwefelsaurem Atropin, welche überschüssige *Säure* hält, der Hitze von 100° aus, so zersetzt sich das Atropin in Ammoniak und in eine braune harzartige Masse, welche nicht in Wasser, aber in Weingeist und Aether löslich ist, nicht alkalisch reagirt und sich in wässrigen Säuren löst, worauf überschüssiges Ammoniak blaues Schillern der Flüssigkeit bewirkt. GEIGER u. HESSE. Kochen mit verdünnten Säuren erzeugt keinen Zucker. LUDWIG. — 9. Wird durch wässrige *Alkalien* in der Kälte nur langsam und erst bei 24-stündiger Berührung zersetzt, vollständig beim Erhitzen unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung brauner Producte. GEIGER u. HESSE. Atropin schmilzt beim Kochen mit conc. Kalilauge zu Oeltropfen, die auch nach dem Erkalten als solche auf der Lauge schwimmen. LUDWIG. Kohlensaures Kali, Kalk und Magnesia zersetzen Atropin in der Kälte nicht, Ammoniak und Silberoxyd wirken auch nicht beim Erhitzen. GEIGER u. HESSE. — 10. Zerfällt beim Erhitzen mit *Barytwasser* in Atropasäure und Tropin nach der Gleichung: $C^{34}NH^{23}O^{6} + 2HO = C^{18}H^{8}O^{4} + C^{16}NH^{17}O^{4}$. KRAUT.

Wird das Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr mit heiss gesättigtem Barytwasser bei 100° vorgenommen, so verschwindet das anfangs auf der Oberfläche

schwimmende Oel nach 2 bis 3 Stunden. Der Inhalt des Rohrs lässt beim Destilliren nur Spuren Tropin übergehen, aus dem Rückstand scheidet Kohlensäure fast allen Baryt als kohlensauren, frei von organischer Substanz. Beim Verdunsten des neutralen Filtrats bleibt atropasaures Tropin als amorphe glasartige Masse, aus der beim Stehen über Vitriolöl Spuren atropasaurer Baryt anschiessen. Die wässrige Lösung des atropasauren Tropins trübt sich mit verdünnter Salzsäure milchig und scheidet nach wenigen Augenblicken Nadeln von Atropasäure aus, während salzsaures Tropin gelöst bleibt, von der Atropasäure durch Schütteln mit Aether, welcher die Säure aufnimmt, zu trennen. Kr.

Die *Atropasäure* bildet lange Nadeln von Benzoegeruch, sauer und luftbeständig. Schmilzt bei etwa 105° zum Oel. Ihre heiss gesättigte wässrige Lösung trübt sich anfangs milchig und erstarrt noch vor völligem Erkalten zum Krystallbrei. Ihr Kalksalz ist gut krystallisirbar, schwer löslich in kaltem Wasser. Isomer mit Zimmtsäure. — Das *Tropin* bildet mit Salzsäure ein krystallisches Salz, mit Zweifach-Chlorplatin grosse orangerothe Krystalle. Kr.

11. Weingeistiges Atropin färbt sich beim Einleiten von *Cyangas* blutroth und lässt bei freiwilligem Verdunsten rothen unkrystallisirbaren Syrup, unlöslich in Wasser. Hinterberger.

Verbindungen. Atropin löst sich in 300 Th. kaltem *Wasser*, v. Planta, 350 Th. Cap u. Garot, 450 Th. von 21°, Brandes, 500 Th. von 19°, Daturin in 280 Th. Geiger u. Hesse. Es löst sich in 58 Th. kochendem Wasser (47 Th. Brandes, Daturin in 72 Th. Geiger u. Hesse) und scheidet sich beim Erkalten nicht aus, bei langem Kochen in 30 Th., woraus viel krystallisirt. Geiger u. Hesse. Ueberschüssiges Atropin schmilzt in kochendem Wasser zum Oel. Geiger u. Hesse.

Atropin vereinigt sich mit den *Säuren* zu Salzen. Sättigt man eine Säure möglichst vollständig mit Atropin, so ist die Verbindung basisch und leicht krystallisirbar, bei weniger Atropin ist sie sauer, krystallisirt nicht und zieht Feuchtigkeit an. Geiger u. Hesse. Auch Mein u. Richter fanden die Atropinsalze krystallisirbar (Daturinsalze krystallisiren ausgezeichnet schön, Geiger u. Hesse), während v. Planta und Hinterberger sie nicht oder kaum in Krystallen, sondern als Syrup erhielten. — Die Salze sind luftbeständig, riechen besonders im gelösten Zustande schwach wie unreines Atropin und schmecken höchst bitter. Geiger u. Hesse. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser und Weingeist, fast gar nicht in Aether, welcher sie aus der weingeistigen Lösung als nicht krystallisirbaren Syrup scheidet. v. Planta. Ihre wässrige Lösung färbt sich bei längerem Erhitzen dunkel. — Reine, einfach-kohlensaure Alkalien und Aetzammoniak scheiden aus den conc. Lösungen einen Theil des Atropins als pulvrigen Niederschlag, der nach Geiger u. Hesse später krystallisch wird, nach Anderson (*N. J. Pharm.* 13, 448), wenn er durch Ammoniak erhalten wurde, auch bei mikroskopischer Betrachtung amorph erscheint. Der Niederschlag löst sich leicht im überschüssigen Ammoniak, Mein, auch im überschüssigen kohlensauren und reinen Kali, v. Planta, die alkalische Lösung wird nicht durch Salmiak gefällt, Ludwig, aus der ammoniakalischen scheidet sich das Atropin beim Stehen in Krystallen. Kohlensaures Ammoniak,

2-fach-kohlensaures und phosphorsaures Natron, auch Jodsäure, Jodkalium und Schwefelcyankalium fällen die Atropinsalze nicht. v. PLANTA. Jodtinctur erzeugt kermesbraunen, GEIGER u. HESSE, v. PLANTA, in Hydrobrom gelöstes Brom hellgelben, bei grosser Verdünnung grünlichen Niederschlag. WORMLEY.

Kohlensaures Atropin. — Wässriges Atropin zieht, wenn es an der Luft verdunstet wird, Kohlensäure an, die es bei Zusatz von Säuren oder beim Austrocknen wieder verliert. GEIGER u. HESSE.

Schwefelsaures Atropin. — Neutralisirt man Atropin nicht völlig mit Schwefelsäure, so werden sternförmige atlasglänzende Krystalle erhalten. GEIGER u. HESSE.

			v. PLANTA.	
$C^{34}NH^{23}O^6$	289	85,50		
SO^3	40	11,83	12,19	12,29
HO	9	2,67		
$C^{34}NH^{23}O^6,SO^3,HO$	338	100,00		

Zweifach-Jodkalium fällt Atropinsalze bei 100-facher Verdünnung gelblich, bei 1000-facher oder stärkerer röthlichbraun. WORMLEY. — Atropin ist nicht mit *Ueberchlorsäure* verbindbar. BÖDECKER (*Ann. Pharm.* 71, 63).

Salzsaures Atropin. — Atropin erhitzt sich im Salzsäuregase und schmilzt zur durchsichtigen gelblichen Masse, in Wasser mit saurer Reaction löslich und daraus in luftbeständigen, strahliggruppirten glänzenden Nadeln anschiessend. LIEBIG. 100 Th. Atropin nehmen 13,85 Th. Salzsäure auf. v. PLANTA (1 At. = 12,6 Th). — Die Lösung von Atropin in Salzsäure trocknet zum klaren Firniss ein, der nach einigen Tagen bei 30 bis 40° Krystallsterne bildet. Der gewöhnlichen Temperatur ausgesetzt bilden sich dieselben in 8 Tagen zu leichten luftbeständigen Nadelbüscheln um, in Wasser vollständig mit schwach alkalischer Reaction löslich. GEIGER u. HESSE.

			v. PLANTA.	
$C^{34}NH^{23}O^6$	289	88,79		
HCl	36,5	11,21	10,17	10,76
$C^{34}NH^{23}O^6,HCl$	325,5	100,00		

Salpetersaures Atropin. — Die Lösung trocknet beim Abdampfen zum Firniss ein, der an der Luft feucht und weich wird ohne sich zu färben. GEIGER u. HESSE.

Phosphorantimonsäure (VII, 216) erzeugt in Lösungen, die $^1/_{1000}$ Atropin halten, weissen, stark zusammenballenden Niederschlag, der sich beim Erhitzen anfangs löst, bei längerem Kochen reichlich wieder erscheint und dann auch in vielem Wasser unlöslich ist. F. SCHULZE (*Ann. Pharm.* 109, 179). — Durch *Phosphormolybdänsäure* (VI, 526) wird Atropin hellgelb-flockig gefällt. SONNENSCHEIN.

In Atropinsalzen erzeugt *Jodquecksilber-Kalium* dichten käsigen Niederschlag, der mit Salzsäure zusammenballt. v. PLANTA. DELFFS. — *Chlorquecksilber* fällt salzsaures Atropin nicht, v. PLANTA, es erzeugt weissen Niederschlag, der auch in stark erkälteten Flüssigkeiten pflasterartig zusammenballt. HINTERBERGER.

Chlorgold-salzsaures Atropin. — Aus salzsaurem Atropin fällt Dreifach-Chlorgold schwefelgelben, krystallischen Niederschlag. MEIN, v. PLANTA. Lösungen, die $^{1}/_{1000}$ Atropin als essigsaures halten, werden grüngelb gefällt. WORMLEY. — Man tropft conc. salzsaures Atropin unter Umschwenken in verdünnte Chlorgoldlösung, wo der anfangs pulvrige Niederschlag bald zum dichten schön gelben Krystallbrei wird, leicht auszuwaschen. Verliert nach dem Trocknen im Vacuum bei 120° nicht an Gewicht und fängt bei 135° zu schmelzen an. Aus Datura dargestellt schmolz es zwischen 90 und 100°, aber zersetzte sich bei 160° noch nicht. Löst sich wenig in Wasser und Salzsäure. v. PLANTA.

			v. PLANTA. Mittel. a	b
34 C	204	32,45	31,79	32,75
N	14	2,22		
24 H	24	3,81	3,97	4,43
6 O	48	7,63		
4 Cl	141,84	22,56		
Au	196,66	31,29	31,39	31,36
$C^{34}NH^{23}O^{6},HCl,AuCl^{3}$	628,50	100,00		

a aus Atropa, b aus Datura erhalten.

Zweifach-Chlorplatin fällt aus salzsaurem Atropin nur bei grosser Concentration dichte gelbe Flocken, die harzig zusammenballen, sehr leicht löslich in Salzsäure. v. PLANTA. — *Chloriridnatrium* bewirkt keine Fällung. v. PLANTA.

Essigsaures Atropin. — Verliert beim Verdunsten Essigsäure und lässt Krystalle, nicht mehr völlig im Wasser löslich. GEIGER u. HESSE. — *Tartersaures Atropin* ist nicht krystallisirbar. GEIGER u. HESSE. — *Rhodizonsaures Atropin* ist hyacinthroth, leicht löslich in Wasser und Weingeist, *krokonsaures Atropin* eine bittere gelbe Masse. HELLER (*J. pr. Chem.* 12, 229).

Baldriansaures Atropin. — Man zerreibt Atropin bei 0° mit der äquivalenten Menge Baldriansäure, die mit ihrem doppelten Gewicht Aether gemischt und auf 0° erkältet ist, fügt das 5-fache Gewicht vom angewandten Atropin an Aether hinzu und erkältet, nöthigenfalls nach dem Filtriren, im verschlossenen Gefässe auf — 10°. Die nach 2 Stunden gebildeten Krystalle werden nach dem Abgiessen der Mutterlauge mit absolutem Aether gewaschen. CALLMANN. Nach MIETTE's (*Compt. rend.* 45, 1052; *J. pr. Chem.* 73, 503) Verfahren, durch Neutralisiren von weingeistigem Atropin mit Baldriansäure und freiwilliges Verdunsten wird ein nicht krystallisirbarer Syrup erhalten, der nur wenig oder verändertes Atropin hält. — Leichte, weisse Krusten oder deutlicher ausgebildete, scheinbar rhombische Krystalle, farblos, durchsichtig und stark lichtbrechend. Reagirt schwach alkalisch in wässriger, neutral in ätherischer Lösung. Bleibt unter 20° in gut verschlossenen Gefässen unverändert, erweicht etwas über 20° und schmilzt bei 42° zum farblosen Syrup, der auch bei starkem Erkälten nicht erstarrt. Verliert bei 100° Krystallwasser, bei 120° auch Baldriansäure, lässt bei stärkerem Erhitzen anfangs saure, dann stark alkalische Dämpfe übergehen.

Riecht an der Luft nach Baldriansäure. Zerfliesst an sehr feuchter Luft zum Syrup, der am Lichte schnell hellgelb wird. Löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist, nicht daraus krystallisirend. Löst sich schwierig in Aether. CALLMANN (*J. pr. Chem.* 76, 69; *N. J. Pharm.* 34, 345).

			CALLMANN. Mittel.
44 C	264	66,60	66,31
N	14	3,50	
33 H	34	8,50	8,85
11 O	88	22,00	
$C^{34}NH^{23}O^{6},C^{10}H^{10}O^{4} + HO$	400	100,00	

Die Atropinsalze werden durch *Pikrinsäure* schwefelgelb pulvrig gefällt. v. PLANTA. Bei grosser Verdünnung erscheint der Niederschlag grünlich. WORMLEY.

Galläpfelaufguss und *Gallustinctur* fällen aus Atropinsalzen und weingeistigem Atropin weisse käsige Flocken, in Ammoniak zum Theil löslich. GEIGER u. HESSE. MEIN. HENRY.

Atropin löst sich in kalten wässrigen *Alkalien* nicht reichlicher als in Wasser und wird diesen Lösungen durch Aether entzogen. GEIGER u. HESSE. Es löst sich in wässrigem *Ammoniak* beim Erwärmen. BRANDES.

Löst sich in 8 Th. kaltem *Weingeist*, GEIGER u. HESSE, 4 bis 5 Th. BRANDES, 2 Th. CAP u. GAROT, fast nach jedem Verhältniss. v. PLANTA. Löst sich reichlicher in warmem Weingeist, ohne sich beim Erkalten auszuscheiden. GEIGER u. HESSE. Es wird aus der weingeistigen Lösung durch Wasser gefällt. MEIN. HENRY. Die weingeistige Lösung bildet bei freiwilligem Verdunsten eine Gallerte. RACHWITZ. — Löst sich in 63 Th. kaltem (36 Th. BRANDES), 42 Th. warmem *Aether*, die Lösung trübt sich nicht beim Erkalten. GEIGER u. HESSE. — Löst sich in 50 Th. *Glycerin*, CAP u. GAROT, nach M. PETTENKOFER in 1,93 Th., nach SCHLIMPERT in 3 Th. *Chloroform*, in 35 Th. *fettem Oel*, CAP u. GAROT, 38,2 Th. *Olivenöl*, PETTENKOFER, in *Terpenthinöl* beim Erwärmen. BRANDES. — Es wird seinen Lösungen durch *Thierkohle* entzogen. GEIGER u. HESSE.

Anhang zu Atropin.

Hyoscyamin.

GEIGER u. HESSE. *Ann. Pharm.* 7, 270.

Die früheren Versuche von BRANDES (*Schw.* 28, 91. — *Ann. Pharm.* 1, 333), BLEY (*N. Tr.* 20, 2, 157) den wirksamen Bestandtheil des *Hyoscyamus niger* zu isoliren, führten nicht zum Ziel. Siehe DÖBEREINER (*Schw.* 28, 105), LINDBERGSON (*Scher. Ann.* 8, 60).

Man zieht Bilsenkrautsamen mit heissem Wasser oder Weingeist aus, verdunstet die Auszüge in gelinder Wärme, reinigt sie durch wiederholtes Behan-

deln mit Kalk, Schwefelsäure und Filtriren (vergl. beim Atropin), versetzt die ziemlich entfärbten und eingeengten Auszüge mit gepulvertem krystallisirtem kohlensaurem Natron, befreit den Niederschlag möglichst schnell durch Pressen und Behandeln mit absolutem Weingeist vom fixen Alkali, behandelt gleichzeitig die Mutterlauge mit Aether, vereinigt den ätherischen und weingeistigen Auszug, versetzt wieder mit Kalk, filtrirt, behandelt das Filtrat mit Thierkohle, destillirt den Aether und Weingeist grösstentheils ab und verdampft zuletzt unter Zusatz von Wasser in sehr gelinder Wärme. Ist das erhaltene Hyoscyamin gefärbt, so muss es nochmals an Säuren gebunden und wie oben behandelt werden. Geiger u. Hesse.

Krystallisirt langsam in büschelförmig vereinigten farblosen durchsichtigen, seidenglänzenden Nadeln. Geruchlos. Oft erhält man es amorph, schwierig auszutrocknen, gefärbt, narcotisch riechend und in jeder Menge Wasser löslich. — Schmeckt sehr widrig beissend, tabakähnlich, wirkt sehr narkotisch, dem Atropin ähnlich und bewirkt wie dieses lang anhaltende Erweiterung der Pupille. Reagirt auf Wasserzusatz stark und bleibend alkalisch. — Lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen grösstentheils unzersetzt verflüchtigen, wirkt wenigstens noch ebenso giftig und reagirt noch stark alkalisch, doch wird ein Theil unter Bildung ammoniakalischer Dämpfe zerstört. Auch beim Kochen mit Wasser scheint ein kleiner Theil unzersetzt zu verdampfen, da das Destillat schwach alkalisch wirkt und die Pupille erweitert.

Wird durch Erhitzen mit wässrigen *Alkalien* völlig unter Ammoniakentwicklung zersetzt.

Löst sich schwer in *Wasser*, doch leichter als Atropin. Die wässrige Lösung wird durch *Jodtinctur* mit Kermesfarbe verdickt, sie wird durch *Goldlösung* gelblichweiss, durch *Gallustinctur* stark weiss, durch *Chlorplatin* nicht gefällt.

Die *Hyoscyaminsalze* sind neutral, zum Theil leicht krystallisirbar.

Hyoscyamin löst sich sehr leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Stammkern $C^{34}H^{30}$; *Sauerstoffkern* $C^{34}H^{24}O^{6}$.

Baumwollsamenblau.

$$C^{34}H^{24}O^{8} = C^{34}H^{24}O^{6},O^{2}?$$

Fr. Kuhlmann. *Compt. rend.* 53, 444.

Bildung. Bei der fabrikmässig betriebenen Reinigung von Baumwollsamenöl, die durch lang dauernde Einwirkung vom heisser Sodalösung oder Kalkmilch erreicht wird, bildet sich ein schmieriger Bodensatz, der bei mehrstündigem Kochen mit Schwefelsäure von 10° B. die eingeschlossenen Fette als aufschwimmende Oelschicht abscheidet. Erhitzt man diese Oelschicht für sich, um das anhängende Wasser zu verflüchtigen, wobei gleichzeitig anhängende Schwefelsäure sich concentrirt, so bildet sich am Boden des Gefässes ein blaugrüner Absatz, der beim Erkalten fest wird, während auch das darüber schwimmende Oel grün bleibt. Dieser Absatz hält das Baumwollsamenblau, welches im Baumwollsamen bislang nicht nachweisbar ist, und dessen Farbe beim Behandeln mit Phosphorsäure, Vitriolöl oder conc. Salzsäure hervortritt.

Darstellung. Man erhitzt obigen Absatz mit 3 bis 4 Proc. Vitriolöl 5 bis 6 Stunden oder so lange auf 100°, bis er schwarzblau geworden ist, und entzieht dem Product durch Waschen mit warmem Wasser die meiste Säure, die man völlig durch Auflösen in

Weingeist und Fällen mit Wasser fortschafft. Dem so erhaltenen Gemenge von Baumwollsamenblau und fetten Säuren werden letztere durch fortgesetztes Waschen mit Steinöl entzogen, wobei sich vom Blau nur so lange etwas auflöst als noch fette Säuren vorhanden sind.

Eigenschaften. Amorphe blaue Körner oder Flocken, nicht schmelzbar.

	Bei 100°.		Kuhlmann.	
34 C	204	69,87	70,46	70,02
24 H	24	8,22	8,17	8,54
8 O	64	21,91	21,37	21,44
$C^{34}H^{24}O^{8}$	292	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. *Entflammt* sich beim Erhitzen auf Platinblech und lässt schwer verbrennliche Kohle. — 2. Wird nicht durch reducirende Stoffe, wie durch Wasserstoff, schweflige Säure, Eisen- und Zinnoxydul oder arsenige Säure verändert, aber durch Oxydationsmittel sogleich zerstört, so durch Chromsäure, salzsaures Eisenoxyd, Salpetersäure, Chlor, Brom und Jod. Vergl. unten. — 3. Wirft man das feingepulverte Blau in kleinen Mengen in conc. *Salpetersäure*, so wird eine feste, gelbe Masse gebildet, die man zur völligen Umwandlung mit frischer Salpetersäure zerreibt. Sie hält dann (bei 100°) 60,28 Proc. C, 6,76 H, Stickstoff und Sauerstoff, der Formel $C^{32}XH^{23}O^{8}$ entsprechend, löst sich nicht in Wasser, leicht in wässrigen Alkalien, durch Säuren fällbar, in Weingeist und in Aether und setzt sich aus den heiss gesättigten Lösungen beim Erkalten körnig ab. Aus der ammoniakalischen Lösung dieser Nitroverbindung fällen Silbersalpeter und Bleizucker körnige Niederschläge. — 4. Leitet man *Chlorgas* in die weingeistige Lösung des Blaus bis zum Verschwinden der Farbe, so werden amorphe, gelbe Flocken gefällt, nach der Reinigung durch Auflösen in heissem Weingeist 11,47 Proc. Chlor haltend, also $C^{34}ClH^{23}O^{8}$ (Rechn. 10,87 Proc. Cl). — Die weingeistige Lösung des Blaus erzeugt, wenn sie in warme *Chlorkalklösung* getropft wird, einen gelben amorphen Niederschlag, Chlor und Kalk haltend, der sich nicht in Wasser, Weingeist und Aether löst. — 5. Das Baumwollsamenblau färbt sich bei wochenlangem Stehen oder bei mehrstündigem Kochen mit *Weingeist* oder *Aether* grün und braun; beim Kochen mit *Terpenthinöl* tritt diese Umwandlung sogleich ein, Schwefelkohlenstoff bewirkt sie langsamer als Weingeist und Aether.

Löst sich nicht in *Wasser*, kochender wässriger *Phosphorsäure*, *Salzsäure* oder *Essigsäure*. — Löst sich mit Purpurfarbe in *Vitriolöl*, durch Wasser unverändert fällbar. — Löst sich nicht in kalten wässrigen *Alkalien*, wenig in kochenden mit schwachgrüner Farbe und wird durch Säuren in blauen Flocken gefällt. — Löst sich wenig in *Schwefelkohlenstoff*, wenig in *Chloroform*, in 77 Th. *Weingeist* von 90 Proc. bei 20° und in $8^1/_3$ Th. *Aether*. Bei Gegenwart fetter Säuren erfolgen die Lösungen leichter. Die weingeistige Lösung ertheilt ungebeizten oder mit Alaun gebeizten Zeugen schön blaue, an Licht und Luft rasch vergängliche Farbe.

Sauerstoffkern $C^{34}H^{18}O^{12}$.

Aloïn.

$$C^{34}H^{18}O^{14} = C^{34}H^{18}O^{12},O^{2}.$$

T. u. H. SMITH. *Chem. Gaz.* 1851, 107; *N. J. Pharm.* 19, 275; Ausz. *Lieb. Kopp* 1850, 545.
STENHOUSE. *Phil. Mag. J.* 37, 481; *Ann. Pharm.* 77, 208; *J. pr. Chem.* 52, 149; Ausz. *Lieb. Kopp* 1850, 545.
ROBIQUET. *N. J. Pharm.* 29, 241; *Pharm. Viertelj.* 5, 555; *N. Repert.* 5, 369; Ausz. *Lieb. Kopp* 1856, 679.
GROVES. *Pharm. J. Trans.* 16, 128; *N. J. Pharm.* 31, 367; Ausz. *Lieb. Kopp* 1856, 680.

Von SMITH entdeckt, von STENHOUSE genauer untersucht. — Findet sich in der Barbadoes-Aloe. SMITH. Die Darstellung von Aloïn aus Succotrin- oder Cap-Aloe gelang SMITH nicht, nach ROBIQUET, weil diese (durchsichtigen, glasartigen) Aloesorten amorphes Aloïn (= *Aloëtin*) und nur die undurchsichtigen Sorten krystallisirtes Aloïn enthalten. Aber GROVES erhielt auch aus Succotrin-Aloe krystallisirtes Aloïn, dessen Anwesenheit STENHOUSE in allen den Aloesorten annimmt, welche mit Salpetersäure Chrysamminsäure liefern. — Mikroskopische Krystalle, welche PEREIRA (*N. Repert.* 1, 467) im flüssigen Aloesaft bemerkte, sind nach ROBIQUET Aloïn. Sie können erst dann abfiltrirt werden, wenn man den Saft in Wasser einrührt, welches im Liter 10 bis 12 Tropfen Ammoniakwasser enthält, wodurch zuerst das Harz gelöst wird. ROBIQUET. Auch in der indischen Aloe, der Leberaloe und in dem frischen Saft älterer Blätter von *Aloe vulgaris* finden sich Krystalle. SCHROFF (*N. Repert.* 2, 49).

Die Aloe wurde schon von TROMMSDORFF (*N. Tr.* 14, 1, 27), BOUILLON-LAGRANGE u. VOGEL (*J. Phys.* 68, 160) und PFAFF untersucht, welche das wässrige Extract der Aloe als *Aloebitter* und ein *Aloeharz* beschrieben. BRACONNOT (*Ann. Chim.* 68, 24. — *J. Phys.* 84, 335) unterschied einen durch Kochen des wässrigen Aloeauszugs mit Bleioxyd fällbaren Stoff als *Principe puce aloetique*, derselbe ist ein geruch- und geschmackloses Pulver und aus der weingeistigen Lösung durch Wasser fällbar. MEISSNER (*N. Tr.* 6, 1, 295) erhielt durch Fällen des wässrigen Aloeauszuges mit einem Bleisalze, Behandeln des Filtrats mit Hydrothion, Abdampfen und Behandeln mit Schwefelsäure ein krystallisirbares, in Wasser lösliches Salz (Ob organischer Natur?). — ROBIQUET's (*N. J. Pharm.* 10, 173) *Aloëtin* oder *reine Aloe* wird in folgender Weise erhalten. Man fällt den mit kaltem Wasser bereiteten Aloeauszug mit Bleizucker, beseitigt den Niederschlag, versetzt das Filtrat mit Ammoniak, wäscht den Niederschlag mit kochendem Wasser und zerlegt ihn durch Hydrothion. Beim Verdunsten der farblosen Flüssigkeit im Vacuum bleibt Aloëtin als blassgelber, schuppiger, firnissartiger Rückstand, dessen wässrige Lösung sich gegen Alkalien und gegen Bleizucker wie Aloïn verhält. Dieses Aloëtin, welches ROBIQUET später als amorphes Aloïn ansieht, hält 27,39 Proc. C, 11,11 H und 61,50 O. — Vergl. über Aloebitter auch WINCKLER (*N. Tr.* 22, 1, 67), über Aloeharz BLEY (*N. Tr.* 24, 2, 112) und BUCHNER (*Repert.* 94, 374).

Nach KOSMANN (*N. J. Pharm.* 40, 177; *Pharm. Viertelj.* 11, 232) ist Cap-Aloe durch kaltes Wasser in einen löslichen und in einen unlöslichen Theil zerlegbar, deren jeder durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und neue Substanzen gespalten wird. Diese Thatsache, sowie die Eigenthümlichkeit der von KOSMANN als Spaltungsproducte beschriebenen: *Aloeresinsäure*, *Aloeretinsäure*, *Aloeressäure*, *Aloeretsäure*, welche von den gleichnamigen Producten anderer Chemiker zu unterscheiden sind, scheint mir nicht genügend bewiesen. KR.

Krystalle aus Succotrin-Aloe, die vom Aloïn zu unterscheiden sind, beschrieb ROCHLEDER. Erhitzt man die Lösung von *Aloe succotrina* in verdünnter Natronlauge zum Sieden, bis das anfangs stattfindende starke Schäumen aufgehört hat (wobei kleine Mengen einer flüchtigen Base und eines flüchtigen Oels

übergehen), versetzt die klare alkalische Lösung mit Schwefelsäure und schüttelt mit Aether, so färbt sich dieser gelb und lässt beim Verdunsten krystallischen gelben Rückstand. Man löst denselben in kochendem Wasser, wobei Harz zurückbleibt, entfärbt die Lösung mit Thierkohle und lässt das Filtrat erkalten, wo sich zolllange, farblose Krystalle abscheiden. Diese sind ohne Rückstand flüchtig und bilden mit Alkalien eine farblose Lösung. ROCHLEDER u. CZUMPELICK (*Wien. Acad. Ber.* 44, 493; *Chem. Centr.* 1862, 5.)

Darstellung des Aloïns. 1. Man zieht getrocknete und mit Sand zerriebene Barbadoes-Aloe mit kaltem Wasser aus, verdunstet die Lösung im Vacuum zum Syrup und überlässt sie an einem kühlen Orte 3 bis 4 Tage der Ruhe, wo braungelbe Krystallkörner anschiessen. Diese werden schnell zwischen Papier gepresst und wiederholt aus Wasser von höchstens 65° umkrystallisirt, bis sie nur noch blass schwefelgelb sind und ihre Farbe beim Trocknen an der Luft nicht mehr ändern. SMITH. STENHOUSE. Die wässrige Lösung liefert beim Abdampfen im Wasserbade kein Aloïn, (vergl. unten) weil die dabei sich oxydirenden Verunreinigungen das Krystallisiren hindern; auch verschwinden die Krystalle bei längerem Liegen in der Mutterlauge, wobei sich dieselbe dunkler färbt. STENHOUSE. — 2. Man übergiesst 1 Th. gepulverte Barbadoes-Aloe mit 2 Th. ausgekochtem, luftfreiem Wasser in einem bedeckten Gefäss, rührt rasch um, decanthirt nach $^1/_4$ Stunde, überschichtet die abgegossene Flüssigkeit zur Abhaltung von Luft mit etwas Aether, und stellt sie bei Luftabschluss einen Monat bei Seite. Die nach dieser Zeit ausgeschiedenen Warzen sind ein Gemenge von Aloïnkrystallen, amorphem Aloëtin und erdigen Beimengungen, sie werden durch aufeinanderfolgendes Waschen mit kaltem Wasser und Weingeist von 56 Proc., mit letzterem so lange das Abfliessende noch rothgelb gefärbt ist, und durch Umkrystallisiren aus Weingeist von 86 Proc. gereinigt. ROBIQUET. — 3. Man trägt grobes Pulver von Succotrin-Aloe in kochendes Wasser ein, lässt unter Umrühren 20 Minuten stehen, filtrirt nach dem Abkühlen, säuert das Filtrat mit Salzsäure schwach an, filtrirt vom Harz ab und verdunstet im Wasserbade zum Syrup, welcher bei 8-tägigem oder längerem Stehen Aloïnkrystalle absetzt. GROVES.

Eigenschaften. Die wasserhaltigen Krystalle (vergl. unten) werden durch 5-bis 6-stündiges Trocknen im Wasserbade wasserfrei erhalten. — Schmeckt anfangs süsslich, dann intensiv bitter. Geruchlos. Neutral. STENHOUSE. SMITH. Wirkt nach STENHOUSE kräftig purgirend, nach ROBIQUET erst dann, wenn es durch Erhitzen in amorphes Aloïn verwandelt ist.

Entwässert.			STENHOUSE. Mittel.
34 C	204	61,07	60,63
18 H	18	5,39	5,58
14 N	112	33,54	33,79
$C^{34}H^{18}O^{14}$	334	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Das 6 Stunden getrocknete Aloïn verliert bei mehrtägigem Verweilen im Wasserbade noch mehr Wasser und verwandelt sich in ein Harz, viel rascher bei 150°, wo es zu einer dunkelbraunen, nach dem Erkalten spröden, harten Masse schmilzt. Diese besteht aus amorphem Harz und noch viel durch Weingeist

ausziehbarem krystallisirbaren Aloïn. — 2. Bei der *trocknen Destillation* wird ein flüchtiges Oel von Gewürzgeruch und viel Harz erhalten. — 3. Aloïn schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech, *verbrennt* mit stark russender, glänzender gelber Flamme und lässt schwer verbrennliche Kohle. STENHOUSE. — Die *wässrige* Lösung oxydirt sich rasch bei 100°. STENHOUSE. Auch kochender Weingeist und Aether verändern Aloïn und machen es unkrystallisirbar. ROBIQUET. — 5. *Chlorgas* scheidet aus der kalten wässrigen Lösung tief gelben, chlorreichen harzigen und nicht krystallisirbaren Niederschlag. STENHOUSE. Ueber die Einwirkung des Chlors auf Aloe vergl. unten. — 6. *Brom* fällt aus kaltem wässrigem Aloïn Bromaloïn und bildet Hydrobrom. STENHOUSE. — 7. Aloïn löst sich bei allmählichen Eintragen in kalte *rauchende Salpetersäure* ohne Entwicklung von Salpetergas zur braunrothen Flüssigkeit, aus welcher viel Vitriolöl eine gelbe, verpuffende Verbindung fällt, die nicht krystallisirt und sich beim Lösen in Weingeist zersetzt. STENHOUSE. — Kalte Salpetersäure (auch Schwefelsäure oder Salzsäure) färbt Aloïn citrongelb, ROBIQUET; bei halbstündigem Kochen oder längerem Digeriren bildet sie unter Entwicklung von viel Salpetergas Chrysamminsäure (VI, 1), welcher keine Pikrinsäure beigemengt ist. STENHOUSE. ROBIQUET. — Ueber die Einwirkung der *Salpetersäure auf Aloe* vergl. V, 681 (Pikrinsäure); VI, 1 (Chrysamminsäure); VI, 8 (Aloëresinsäure) und VI, 110 (Aloëtinsäure). 8. Kocht man Aloïn mit *chlorsaurem Kali* und *Salzsäure*, dampft ab und zieht mit Weingeist aus, so lässt diese Lösung beim Verdunsten nicht krystallisirenden Syrup, der kein Chloranil hält. STENHOUSE. — 9. Aloïn wird durch Kochen mit starken *Säuren* oder *Alkalien* schnell in ein dunkelbraunes Harz verwandelt, auch verdunkelt sich die tieforangegelbe Lösung des Aloïns in kaltem ätzendem oder kohlensaurem Ammoniak, Kali oder Natron schnell durch eintretende Oxydation. STENHOUSE. Ueber Destillation von Aloe mit Kalk vergl. VI, 572.

Verbindungen. *Mit Wasser.* — *Krystallisirtes Aloïn.* — Wird aus Wasser in schwefelgelben Körnern, aus heissem Weingeist in sternförmig gruppirten Nadeln erhalten. STENHOUSE.

Im Vacuum.			STENHOUSE. Mittel.
34 C	204	59,47	59,32
19 H	19	5,54	5,88
15 O	120	34,99	34,80
$C^{34}H^{18}O^{14}$ + Aq.	343	100,00	100,00

Löst sich wenig in kaltem *Wasser*, STENHOUSE, in 600 Th., SMITH, 10 Th. von 10°. ROBIQUET. — Löst sich leicht in kaltem *ätzendem* oder *kohlensaurem Ammoniak*, *Kali* oder *Natron* mit tief orangegelber Farbe. SMITH. STENHOUSE. Die conc. wässrige Lösung (nicht die verdünnte) fällt aus *Bleiessig* tiefgelben Niederschlag, der sich in Wasser löst und an der Luft bräunt. Aloïn fällt *Bleizucker*, *Sublimat* oder *Silbersalpeter* nicht. STENHOUSE.

Löst sich leicht in *Weingeist* und *Essigvinester*, SMITH, STENHOUSE; in 2 Th. Weingeist von 86°, 8 Th. *Aether*. ROBIQUET.

Sauerstoffbromkern $C^{34}Br^{3}H^{15}O^{12}$.

Bromaloïn.

$$C^{34}Br^{3}H^{15}O^{14} = C^{34}Br^{3}H^{15}O^{12},O^{2}.$$

STENHOUSE. *Ann. Pharm.* 77, 212.

Man versetzt kaltes wässriges Aloïn mit überschüssigem Brom, wäscht den gelben Niederschlag mit Wasser und löst ihn in heissem Weingeist, der beim Erkalten Krystalle absetzt.

Gelbe glänzende, sternförmig gruppirte Nadeln, grösser und dunkler als die des Aloïns. Neutral. — Löst sich weniger als Aloïn in kaltem Wasser und Weingeist, sehr leicht in heissem Weingeist.

	Im Vacuum.		STENHOUSE. Mittel.
34 C	204	35,73	35,48
3 Br	240	42,02	41,97
15 H	15	6,62	2,78
14 O	112	19,63	19,77
$C^{34}Br^{3}H^{15}O^{14}$	571	100,00	100,00

Anhang zu Aloïn.

1. *Chloraloïle.* — Wird durch Einleiten von Chlor in wässrigen Aloeauszug neben einem braunen Harz und einem blauen Körper erhalten. — Leitet man durch die kalt bereitete wässrige Lösung der Succotrin-Aloe Chlorgas, bis sich die Flüssigkeit und die ausgeschiedenen, anfangs gelben Flocken grün gefärbt haben und decanthirt die saure Lösung, so findet sich an den Wänden eine harzig blättrige Materie abgelagert, welche man sammelt, mit kochendem Wasser, dann mit kaltem Weingeist wäscht und in kochendem Weingeist löst. Beim Erkalten und Einengen krystallisirt das Chloraloïle, durch Waschen mit kaltem Weingeist und Umkrystallisiren aus kochendem zu reinigen. (Bisweilen erhält man keine Spur). — Schneeweisse, leichte, seidenglänzende Nadeln, die bei 140° zur durchsichtigen Flüssigkeit schmelzen, beim Erkalten krystallisch erstarren, bei 155° kochen, ohne Rückstand übergehen und sich im Halse der Retorte wieder verdichten. Hält 50,65 Proc. C, 23,33 Cl und 26,02 O, keinen Wasserstoff, ist also der Formel $C^{18}ClO^{6}$ entsprechend zusammengesetzt. ROBIQUET. — Löst sich mit gelber Farbe unter Zersetzung in *Salpetersäure*, *Schwefelsäure* und *Essigsäure*. Wird durch Kochen oder Schmelzen mit *Alkalien* völlig in kohlensaures Alkali und Chlormetall verwandelt. Löst sich leicht in *Barytwasser* mit purpurrother Farbe, die Lösung entfärbt sich allmählich bei freiwilligem Verdunsten und setzt Krystalle von salzsaurem Baryt ab. *Ammoniak* nimmt Chloraloïle reichlich auf, färbt sich gelb, dann roth und scheidet mit Säuren gelbe Flocken aus, deren Zusammensetzung von der des Chloraloïls ganz abweicht. Bei gelindem Verdunsten der ammoniakalischen Lösung werden nur Salmiakkrystalle erhalten. — Chloraloïle löst sich in kaltem *Wasser* und *Weingeist* fast gar nicht, in heissem Weingeist so reichlich, dass die Lösung beim Erkalten zur Gallerte erstarrt, und sehr reichlich in *Aether*. ROBIQUET (*N. J. Pharm.* 10, 249; *J. pr. Chem.* 39, 189; Ausz. *N. Ann. Chim. Phys.* 20, 490).

2. *Chloralise.* — Man leitet durch weingeistige Aloelösung Chlorgas, bis die anfangs sehr dunkle Flüssigkeit blassgelb geworden ist, giesst in eine flache Schale aus und erhitzt 2 Stunden auf 60 bis 80°, um Salzsäure, Aldehyd und andere Producte zu verjagen. Die übrige Flüssigkeit, mit der doppelten Menge kalten Wassers gemischt, scheidet Chloralise als starken gelben Niederschlag aus, den man sammelt, durch Auflösen in kochendem Wasser und wiederholtes Filtriren durch ein nasses Filter von Harz sondert und beim Erkalten als gelbes Pulver wieder erhält. Dasselbe wird durch Waschen mit kaltem Aether und Um-

krystallisiren aus kochendem Weingeist gereinigt. — Schwefelgelbe, feine, seidenglänzende, biegsame Nadeln, stark glänzend und geruchlos. Schmilzt bei 70° ohne Zersetzung oder Wasserverlust. Hält im Mittel 55,64 Proc. C, 3,84 H, 32,26 Cl und 8,26 O, der Formel $C^{10}ClH^{4}O$ entsprechend. — Bläht sich bei 180° stark auf, färbt sich braunroth und zersetzt sich völlig bei 200° unter Fortgehen von Salzsäure und braunem Oel. — Löst sich leicht in *Salpetersäure*, *Schwefelsäure* und *Salzsäure*, aus der frisch bereiteten Lösung durch Wasser unverändert fällbar. Löst sich in *Ammoniak*, *Kali-* und *Natronlauge* mit braungelber Farbe, Säuren fällen orangegelbe Flocken, die ganz von Chloralise verschieden sind. Beim Kochen mit Kalilauge wird Chlorkalium und kohlensaures Salz erzeugt. — Löst sich wenig in kaltem *Wasser*, nach allen Verhältnissen in kochendem Wasser und in *Weingeist*. Wenig löslich in kaltem und warmem *Aether*. ROBIQUET.

Stammkern $C^{24}H^{32}$; *Sauerstoffkern* $C^{24}H^{28}O^{4}$.

Gratiolaretin.

? $C^{24}H^{28}O^{6} = C^{24}H^{28}O^{4},O^{2}$.

WALZ. *N. Jahrb. Pharm.* 10, 67.

Bildung. VII, 1373.

Darstellung. Man kocht Gratiolin mit verdünnter Schwefelsäure, so lange die Flüssigkeit noch bitter schmeckt, wobei das anfangs in der Flüssigkeit vertheilte Gratiolin unter Bildung von öligem Gratiolaretin, krystallischem Gratioletin und gelöst bleibendem Zucker verschwindet. Man filtrirt, wäscht den Rückstand aus und entzieht ihm durch Aether das Gratiolaretin, welches bei freiwilligem Verdunsten der ätherischen Lösung zurückbleibt. — Auf dem Filter bleibt Gratioletin.

Eigenschaften. Weiche, amorphe gelbe Masse, nach längerem Stehen in der Wärme spröde und leicht zerreiblich. Ohne Geschmack und von schwachem Harzgeruch. Schmilzt unter 100°.

	Bei 100°.		WALZ.	
24 C	204	72,87	71,45	73,12
28 H	28	10,00	10,22	10,27
6 O	48	17,13	18,33	16,61
$C^{24}H^{28}O^{6}$	280	100,00	100,00	100,00

Wird durch *Vitriolöl* auch bei 100° nicht verändert. — Bildet mit *Salpetersäure* von 1,54 spec. Gew. ohne Gasentwicklung durch Wasser fällbare Lösung. — Wird durch wässriges *Ammoniak* oder *Kali* nicht verändert.

Löst sich nicht in *Wasser*, leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Glucoside des Gratiolaretins.

1. Gratiolin.

$C^{40}H^{34}O^{14}$.

EUG. MARCHAND. *J. chim. méd.* 21, 517; *Repert.* 91, 372.
G. F. WALZ. (1852). *Jahrb. pr. Pharm.* 14, 4. — 21, 1. — 24, 4; *N. Br. Arch.* 65, 192. — *N. Jahrb. Pharm.* 10, 65.

Der Bitterstoff der *Gratiola officinalis*.

Darstellung. 1. Man zieht das ätherische Extract der Gratiola mit Weingeist aus und verdunstet [der Rückstand ist VAUQUELIN's (*Ann. Chim.* 72, 191) *Matière resinoïde amèr*], löst wieder in Weingeist, fügt schwefelsaures Eisenoxyd hinzu, so lange dieses noch blau gefärbt wird, hierauf Kalkmilch zur Sättigung der freien Säure und Fällung des überschüssigen Eisenoxyds und verdunstet das nöthigenfalls noch mit Thierkohle entfärbte Filtrat im Vacuum. Man entzieht dem Rückstande durch Behandeln mit wenig Wasser den grössten Theil der beigemengten Salze, wobei aber auch Gratiolin gelöst wird, schüttelt

das Ungelöste mit wasserhaltigem Aether, entfernt die ätherische Lösung, verdünnt den unterstehenden Syrup mit Weingeist und lässt ihn an freier Luft verdunsten, wo Gratiolin in weissen Warzen bleibt. So hält es noch etwas Asche. Eug. Marchand. — 2. Man fällt den wässrigen Absud der getrockneten Pflanze mit Bleiessig, kolirt durch Leinwand, versetzt das Filtrat mit nicht überschüssigem kohlensaurem Natron, entfernt das niedergefallene kohlensaure Bleioxyd und fällt das Filtrat mit wässriger Gerbsäure. Der Niederschlag wird gesammelt, ausgewaschen, stark gepresst, nach einigem Abtrocknen mit Bleioxydhydrat zerrieben (auch dienen Bleiessig oder Bleiglätte, oder letztere mit 5 Proc. Bleiessig) und mit Weingeist von 0,85 spec. Gew. übergossen so lange hingestellt, als eine Probe der weingeistigen Lösung durch Anderthalb-Chloreisen noch gebläut wird. Man filtrirt, digerirt den Rückstand noch einige Mal oder so oft mit Weingeist, als derselbe noch bitteren Geschmack annimmt, entfärbt sämmtliche Tincturen durch Hinstellen mit Thierkohle, destillirt nach dem Abfiltriren der Thierkohle den Weingeist meistens ab und verdunstet den Rückstand zur Trockne. Der Rückstand wird nacheinander mit absolutem Aether und mit kaltem Wasser erschöpft, getrocknet und aus kochendem Weingeist oder aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Der Aether nimmt hauptsächlich Gratiolacrin, das kalte Wasser Gratiosolin auf. — Ist das erhaltene Gratiolin gefärbt, so kann es Gratiosolin oder braunes Harz enthalten. Man löst es in wenig Weingeist, fällt mit Wasser, wo Gratiosolin gelöst bleibt, und entfernt aus dem niedergefallenen Gratiolin Harz durch Digeriren mit Aether oder (falls in Aether unlösliches Harz zugegen) dadurch, dass man in Weingeist löst, mit weingeistigem Bleizucker fällt, überschüssiges Blei des Filtrats fortschafft, verdunstet und aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Walz.

Eigenschaften. Weisses Pulver, das aus Weingeist in Warzen, Marchand, aus Wasser in feinen atlasglänzenden Nadeln krystallisirt. Walz. Schmeckt anfangs kaum, hintennach stark bitter. Riecht schwach. Schmilzt bei 200° ohne weitere Veränderung; erweicht beim Erhitzen mit Wasser und erhebt sich als Oel. Marchand. — Ohne besondere Wirkung bei Kaninchen.

			Walz.	
			Früher.	Später.
40 C	240	62,17	61,25	62,00
34 H	34	8,81	9,41	9,38
14 O	112	29,02	29,34	28,62
$C^{40}H^{34}O^{14}$	386	100,00	100,00	100,00

Früher nach Walz $C^{42}H^{36}O^{14}$.

Zersetzungen. 1. Bräunt und zersetzt sich bei 212°, entwickelt auf Platinblech *erhitzt* saure Dämpfe, entzündet sich und verbrennt. — 2. Zerfällt bei längerem Kochen mit verdünnter *Schwefelsäure* in Gratioletin, Gratiolaretin und Zucker. Walz. 100 Th. Gratiolin lieferten 15,4 Proc. Gratioletin, 53,5 Proc. Harz, und Zucker, welcher aus weinsaurem Kupferoxydkali eine 28 Proc. Traubenzucker entsprechende Menge Kupferoxydul ausschied. Nach Walz vielleicht so: $2C^{40}H^{34}O^{14} = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{34}H^{28}O^{6} + C^{34}H^{28}O^{10}$, wogegen aber die erhaltenen Mengen der Zersetzungsproducte sprechen. — Auch ist das Gratioletin anscheinend nur durch Austritt von 2 At. HO; nicht durch Zerfallen aus Gratiolin entstanden. Kr. — *Vitriolöl* bildet mit Gratiolin dunkelrothe, durch Wasser (wenig, Marchand) fällbare Lösung. Walz. — 3. Färbt sich mit *Salpetersäure* von 1,54 spec. Gew. übergossen goldgelb und bildet dann braungelbe Lösung, die durch Wasserzusatz zur weissen Gallerte erstarrt. — 4. Löst sich in *Aetzammoniak* und wird durch Wasser gallertartig gefällt. Walz. Färbt sich mit wässrigem Ammoniak blau, ohne sich zu lösen, dann schnell wieder weiss. Marchand.

Löst sich sehr wenig in *Wasser*, Marchand, in 893 Th. kaltem, in 476 Th. kochendem Wasser. Walz. Löst sich sehr leicht in *Weingeist*. Löst sich wenig in *Aether*, Marchand, in 1000 Th. kaltem und 666 Th. kochendem Aether. Walz.

Gerbsaures Gratiolin. — Aus wässrigem Gratiolin fällt Gerbsäure blendend weissen, nach dem Trocknen leicht zerreiblichen Niederschlag, unlöslich in Wasser. Walz. Bei Gegenwart von viel Ammoniak entsteht kein Niederschlag. Marchand.

2. Gratioletin.

Walz. *N. Jahrb. Pharm.* 10, 67.

Vergl. VII, 1373.

Entsteht beim Kochen von Gratiolin mit verdünnter Schwefelsäure neben Zucker und Gratiolaretin und wird bei Darstellung des Gratiolaretins nach VII, 1372 erhalten.

Eigenschaften. Atlasglänzende, weisse Schuppen, unter dem Mikroskop als rectanguläre Säulen erscheinend. Verliert bei 100° 3,9 Proc. (anhängendes?) Wasser, ohne weitere Veränderung.

			Walz. Mittel.
34 C	204	65,38	65,14
28 H	28	8,97	9,12
10 O	80	25,65	25,74
$C^{34}H^{28}O^{10}$	312	100,00	100,00

Scheint sich vom Gratiolin $C^{40}H^{34}O^{14}$ nur durch Mindergehalt von 2 At. HO zu unterscheiden. Kr. ($C^{40}H^{32}O^{12}$, Rechnung = 65,2 Proc. C und 8,7 Proc. H).

Zersetzungen. 1. Färbt sich mit *Vitriolöl* übergossen gelblich, das Vitriolöl zeisiggrün, worauf Wasser weisse Flocken fällt. — 2. Bildet mit *Salpetersäure* von 1,54 spec. Gew. farblose, durch Wasser fällbare Lösung. — Färbt sich beim Verdunsten mit *Salzsäure* von 1,2 spec. Gew. violett und wird durch Wasser entfärbt. — 4. Färbt *2-fach-chromsaures Kali* und *Schwefelsäure* grün. — Wird nicht verändert durch kochendes wässriges *Ammoniak* oder durch *Kalilauge* von 1,22 spec. Gew.

Löst sich nicht in *Wasser* und *Aether*, aber in *Weingeist*.

Anhang zu Gratiolin.

1. Gratiosolin.

Walz. *Jahrb. pr. Pharm.* 21, 24; — ferner 24, 5. — *N. Jahrb. Pharm.* 10, 69.

Gratioline.

Findet sich in der *Gratiola officinalis* und wird bei Darstellung des Gratiolins nach VII, 1374 in wässriger Lösung erhalten. Man digerirt die goldgelbe Lösung mit Thierkohle, verdunstet das Filtrat im Wasserbade und entzieht dem trocknen Rückstande Spuren Gratiolacrin mit wasserfreiem Aether.

Eigenschaften. Amorphe, lebhaft morgenrothe Masse, zum gelben Pulver zerreiblich. Schmilzt bei 125°. Riecht eigenthümlich, schmeckt eckelhaft bitter. Luftbeständig.

Bei 100°.			Walz. Mittel. Früher.	Später.
46 C	276	53,26	52,77	53,18
42 H	42	8,12	7,86	8,05
25 O	200	38,62	39,37	38,82
$C^{46}H^{42}O^{25}$	518	100,00	100,00	100,00

So nach Walz, der früher die Formel $C^{18}H^{16}O^{10}$ aufstellte.

Zersetzungen. 1. Wird bei 212° zerstört. — 2. Verbrennt auf Platinblech erhitzt. — 3. Zerfällt in Berührung mit wässrigen *Säuren* oder *Alkalien* schon

bei Mittelwärme in Zucker und Gratiosoletin, welche beide gelöst bleiben. Nach WALZ so: $2C^{46}H^{42}O^{25} = 2C^{40}H^{34}O^{17} + C^{12}H^{12}O^{12} + 4HO$. Beim Erwärmen mit Säuren zerfällt das gebildete Gratiosoletin weiter, vergl. unten. — Vitriolöl färbt Gratiosolin braunroth, Wasserzusatz bildet Gallerte und gelbe Flocken. — 4. Löst sich in *Salpetersäure* von 1,54 spec. Gew. unter Entwicklung rother Dämpfe, worauf Wasser goldgelbes, wenig bitteres Pulver fällt.

Löst sich in 7 Th. kaltem, in 5 Th. kochendem *Wasser*, und scheidet sich beim Verdunsten als allmählich erstarrendes Oel aus. — Löst sich in *Ammoniak* mit gelber Farbe, in 3 Th. kaltem, 2 Th. heissem *Weingeist* mit goldgelber, bei starker Concentration rothgelber Farbe. Löst sich langsam in etwa 1700 Th. kaltem und 1100 Th. kochendem *Aether*.

2. Gratiosoletin.

WALZ. *N. Jahrb. Pharm.* 10, 70.

Vergl. VII, 1373.

Gratiosolin zerfällt schon bei Mittelwärme mit Säuren oder Alkalien in Berührung in Zucker und Gratiosoletin, welches letztere auf Zusatz von Gerbsäure niederfällt. Man löst den Niederschlag in Weingeist, zerlegt ihn durch Bleioxydhydrat und verdunstet das Filtrat, wo goldgelbes, sehr bitteres Gratiosoletin bleibt.

Berechnung nach WALZ.			WALZ. Mittel.
40 C	240	58,53	58,89
34 H	34	8,29	8,27
17 O	136	33,18	32,84
$C^{40}H^{34}O^{17}$	410	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Zerfällt bei längerem Kochen mit verdünnten *Säuren* in (38,1 Proc.) Zucker und ein sich ausscheidendes Gemenge von (42,9 Proc.) Gratiosoleretin und (10,5 Proc.) Hydrogratiosoleretin. Nach WALZ so: $2C^{40}H^{34}O^{17} = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{34}H^{26}O^{9} + C^{34}H^{28}O^{11} + 2HO$. — *Vitriolöl* löst Gratiosoletin mit rothbrauner Farbe, bildet Zucker und durch Wasser fällbare Flocken. — 2. Bildet mit *Salpetersäure* von 1,54 spec. Gew. dunkelgelbe, durch Wasser fällbare Lösung. — 3. Wird durch erwärmte *Kalilauge* unter Ausscheidung von Flocken und Bildung von Zucker zerlegt.

Löst sich leicht in *Wasser*, in wässrigem *Ammoniak* ohne Veränderung und in gewöhnlichem und absolutem *Weingeist*, nicht in *Aether*.

3. Gratiosoleretin.

WALZ. *N. Jahrb. Pharm.* 10, 71.

Vergl. VII, 1373.

Man kocht Gratiosoletin mit verdünnter Schwefelsäure bis zur völligen Zersetzung, giesst vom harzartigen Bodensatze ab, wäscht diesen mit Wasser und entzieht ihm durch Aether Gratiosoleretin, wo Hydrogratiosoleretin zurückbleibt. Durch Verdunsten der ätherischen Lösung werden anfangs undeutliche Warzen erhalten, dann trocknet alles zum dunkelgelben Pulver ein.

Bei 100°.			WALZ. Mittel.
34 C	204	67,55	67,18
26 H	26	8,61	8,71
9 O	72	23,84	24,11
$C^{34}H^{26}O^{9}$	302	100,00	100,00

So nach WALZ.

Löst sich in *Vitriolöl* und wird durch viel Wasser gefällt, ebenso in *Salpetersäure*. — Löst sich nicht in *Salzsäure* oder wässrigem *Ammoniak* und wird dadurch nicht verändert.

Löst sich nicht in *Wasser*, sehr leicht in *Weingeist* und *Aether*.

4. Hydrogratiosoleretin.

Walz. *N. Jahrb. Pharm.* 10, 71.

Vergl. VII, 1375.

Man reinigt durch Auflösen in Weingeist und freiwilliges Verdunsten.

Rein gelbe, amorphe, zerreibliche Masse. Riecht schwach harzartig. Schmilzt erst über 100°.

Bei 100°:			Walz. Mittel.
34 C	204	63,75	63,67
28 H	28	8,75	8,85
11 O	88	27,50	27,48
$C^{34}H^{28}O^{11}$	320	100,00	100,00

So nach Walz. — Vom Gratiosoleretin durch 2 At. HO verschieden.

Schmilzt bei höherer Temperatur, zersetzt sich und lässt verbrennliche Kohle. — Löst sich in kaltem *Vitriolöl*, durch Wasser fällbar und verkohlt mit heissem. — Entwickelt mit *Salpetersäure* von 1,54 spec. Gew. rothe Dämpfe und bildet durch Wasser fällbare Lösung. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. wirkt erst beim Erhitzen und bildet gelbes Harz. — Löst sich nicht in *Wasser*, aber in kalter *Salzsäure* ohne Färbung, nicht in wässrigem *Ammoniak*, aber theilweis in warmer *Kalilauge*.

Löst sich leicht in *Weingeist*, besonders in absolutem, nicht in *Aether*.

5. Gratioloïnsäure.

Walz. *N. Jahrb. Pharm.* 10, 79.

In der *Gratiola officinalis*. — Bei Darstellung von Gratiolin nach VII, 1373 wird das Gratiolacrin von Walz erhalten, welches nach seinen späteren Angaben in Gratiolafett, Gratioloïnsäure und braune Harze in folgender Weise zerlegbar ist: Man verdunstet die nach VII, 1373 erhaltene ätherische Lösung von Gratiolacrin und behandelt den Rückstand nacheinander mit kaltem absolutem Weingeist (der das Gratiolafett zum Theil löst, zum Theil mechanisch abscheidet), wässrigem Ammoniak und wieder mit kaltem Weingeist. Das nun ungelöst Gebliebene mit Weingeist ausgekocht liefert beim Erkalten Krystalle von Gratioloïnsäure. — Diese Säure wird auch aus dem Gratiolafett durch Kali erhalten.

Weisse, atlasglänzende Schuppen oder Blättchen von Fettgeruch.

			Walz. Mittel.
28 C	168	73,68	73,30
28 H	28	12,28	12,04
4 O	32	14,04	14,30
$C^{28}H^{28}O^{4}$	228	100,00	100,00

So berechnet Walz seine Analysen, deren Berechnung aus den analytischen Belegen aber 7,46 Proc. Wasserstoff ergibt. Kr.

6. *Gratiolafett.* — Fällt man die oben (VII, 1376) erhaltene Lösung von Gratiolafett in absolutem Weingeist mit weingeistigem Bleizucker, und zerlegt den mit Weingeist gewaschenen und darin vertheilten Niederschlag mit Hydrothion, so scheidet Wasser aus dem Filtrat Oeltropfen, die bei Mittelwärme nicht erstarren, 75,12 Proc. C, 11,78 H und 13,10 O halten und nach Walz $C^{21}H^{20}O^{4}$ sind.

Stammkern $C^{34}H^{34}$.

Margarinsäure.

$$C^{34}H^{34}O^{4} = C^{34}H^{34},O^{4}.$$

Heintz. *Pogg.* 102, 272.

Von der Margarinsäure Chevreul's (VII, 1268) zu unterscheiden (*künstliche Margarinsäure*). — Die Darstellung dieser Säure gelang Heintz, nachdem Köhler und Becker, ersterer durch Erhitzen von Cyankalium mit cetylschwefelsaurem Kali, letzterer durch Kochen von Cyancetyl mit weingeistigem Kali Gemenge fetter Säuren dargestellt hatten, aus denen die Scheidung reiner Margarinsäure nicht gelang. Vergl. VII, 1263 und 1290.

Darstellung. Man kocht (nach VII, 1290 dargestelltes, ölförmiges) Cyancetyl anhaltend mit weingeistigem Kali, so lange noch Ammoniak fortgeht und bis der Rückstand fest geworden ist, zersetzt ihn mit kochender verdünnter Salzsäure, schüttelt die abgeschiedene fette Säure mit wässrigem Ammoniak und fällt die trübe Lösung mit salzsaurem Baryt. Der Niederschlag, mit Wasser und Weingeist gewaschen, mit Aether wiederholt ausgekocht, gibt an diesen ein in der Kälte erstarrendes, unter 40° schmelzendes Oel ab, wie ein Gemenge von Cetyläther und Cetylaldehyd zusammengesetzt. Man zersetzt das ungelöst gebliebene Barytsalz durch Schütteln mit Salzsäure und Aether, und gewinnt durch Abheben und Abdestilliren des Aethers die rohe Margarinsäure von 56°6 Schmelzpunct, gelblich, beim Erkalten schuppig und feinnadlig erstarrend. Diese zeigt sich durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist, durch wiederholt angewandtes partielles Fällen ihres Natronsalzes mit essigsaurer Magnesia und durch Umkrystallisiren der wieder abgeschiedenen Säureantheile (etwa nach VII, 1139 und 1140) zerlegbar in Margarinsäure und in eine Säure von höherem Kohlegehalt, die sich vorzugsweise in den durch essigsaure Magnesia zuerst fällbaren Antheilen findet. Heintz.

a. Die Säure von höherem Kohlegehalt wird auch bei Anwendung von 98 Gr. Cyancetyl nur in kleiner Menge erhalten, so dass, nachdem ihr Schmelzpunct durch wiederholtes Umkrystallisiren auf 66°2 gestiegen, keine weitere Reinigung möglich ist. Sie erstarrt dann schuppig-krystallisch, hält 76,28 Proc. C, 12,71 H und 11,01 O, also mehr Kohle als Stearinsäure (76,06 Proc. C, 12,68 H) und nahezu so viel wie eine Säure von der Formel $C^{38}H^{38}O^{4}$ (76,51 Proc. C, 12,75 H, 10,74 O) enthalten würde. Sie ist daher wesentlich nach letzterer Formel zusammengesetzt und aus dem Cyanstethal, $C^{36}H^{37}Cy$, des angewandten Cyancetyl's in derselben Weise wie Margarinsäure aus diesem letzteren entstanden. Heintz.

b. Aus den mit essigsaurer Magnesia zuletzt niederfallenden Antheilen wird die Margarinsäure geschieden. Sie zeigt, wenn durch wiederholtes Umkrystallisiren ihr Schmelzpunct auf 59°9 gestiegen ist, die VII, 1139 angeführten Kennzeichen einer reinen Säure und ist durchaus nicht weiter in Säuren von verschiedenem Schmelzpunct zerlegbar.

Eigenschaften der Margarinsäure. Weisse Krystalle von 59°9 Schmelzpunct, beim Erkalten schuppig-krystallisch erstarrend.

			Heintz.	
34 C	204	75,56	75,45	75,55
34 H	34	12,59	12,51	12,57
4 O	32	11,85	12,04	11,88
$C^{34}H^{34}O^4$	270	100,00	100,00	100,00

Margarinsaures Natron. — Wird wie myristinsaures Natron nach VII, 1141 erhalten.

Margarinsaurer Baryt. — Man fällt die weingeistige Lösung des Natronsalzes mit salpetersaurem Baryt und wäscht den Niederschlag mit Wasser. — Weisses, amorphes Pulver.

			Heintz.
34 C	204	60,44	60,39
33 H	33	9,78	9,80
3 O	24	7,11	7,41
BaO	76,5	22,67	22,40
$C^{34}H^{33}BaO^4$	337,5	100,00	100,00

Margarinsaures Silberoxyd. — Wird aus dem Natronsalz durch salpetersaures Silberoxyd als schwach grauer Niederschlag gefällt, nach dem Trocknen weisses, amorphes, lockeres Pulver.

			Heintz.
34 C	204	54,11	53,67
33 H	33	8,75	8,74
4 O	32	8,49	9,03
Ag	108	28,65	28,85
$C^{34}H^{33}AgO^4$	377	100,00	100,00

Margarinsäure und Myristinsäure. — Gemenge beider Säuren sind meistens opak, unkrystallisch und zeigen nachstehende Schmelzpuncte.

Ein Gemisch von:

Margarinsäure	Myristinsäure	schmilzt bei	Art des Erstarrens.
90	10	57°,5	schuppig-krystallisch, nicht sehr deutlich.
80	20	55°,5	undeutl. krystallisch.
70	30	53°,5	fast ganz unkrystallisch, mit ziemlich ebener Oberfläche.
60	40	50°,5	amorph, opak.
50	50	46°,2	ebenso.
40	60	45°,6	etwas körnig krystallisch.
30	70	44°,7	ebenso, theilweis mit grösseren Körnern.
20	80	48°,8	ebenso, Körner sehr undeutlich.
10	90	51°,8	opak, in kaum kenntlichen, concentrischen Nadeln.

Margarinsäure und Palmitinsäure. — Die Mischungen erstarren zum Theil wie die reinen Säuren, diejenigen welche 80 und 90 Proc. Palmitinsäure halten, in schönen, langen Nadeln, ganz so wie das früher Margarinsäure genannte Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure.

Ein Gemisch von:

Margarinsäure	Palmitinsäure	schmilzt bei	Art des Erstarrens.
90	10	58°,7	schuppig-krystallisch.
80	20	57°,6	ebenso, doch etwas blumig.
70	30	56°9	wie vorige Mischung.
60	40	56°,5	ebenso.
50	50	56°,0	ebenso.
40	60	56°,0	ebenso.
30	70	57°,0	sehr schön blumig, fast langnadelig.
20	80	58°,6	in langen Nadeln.
10	90	60°,2	ebenso.

Sauerstoffkern $C^{34}H^{32}O^{2}$.

Roccellsäure.

$$C^{34}H^{32}O^{8} = C^{34}H^{32}O^{2},O^{6}.$$

Fr. Heeren. *Schw.* 59, 346.
Liebig. *Pogg.* 21, 31.
Schunck. *J. pr. Chem.* 88, 459; *Ann. Pharm.* 61, 78; *Phil. Mag. J.* 29, 261.
Hesse. *Ann. Pharm.* 117, 332.

Von Heeren 1830 entdeckt, besonders von Hesse untersucht.

Vorkommen. In der *Roccella fuciformis. Ach.* Nach Heeren auch in der *Lecanora tartarea.*

Darstellung. 1. Man zieht *Roccella tinctoria* mit wässrigem Ammoniak aus, fällt das Filtrat mit salzsaurem Kalk, zerlegt den gut gewaschenen Niederschlag mit Salzsäure und reinigt die ausgeschiedene Säure durch Auflösen in Aether. Heeren. Im der vom roccellsauren Kalk abfiltrirten Flüssigkeit bleibt Erythrinsäure (VI, 298) gelöst. — 2. Man entzieht der Flechte durch Kalkmilch die Erythrinsäure, kocht den Rückstand mit verdünnter Salzsäure auf, beseitigt die saure Lösung und erwärmt den Rückstand mit verdünnter Natronlauge. Aus der grünbraunen Lösung fällt Salzsäure grüne Flocken, die man in warmem Wasser vertheilt und kurze Zeit mit Chlorgas behandelt, wodurch hauptsächlich die grünen Substanzen verändert werden. Die mit Chlor behandelte Säure wird mit Wasser ausgewaschen und durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist mit Hülfe von Thierkohle gereinigt. Hesse. In dieser Weise oder durch Einleiten von Chlor in die alkalische Lösung kann auch die nach 1 erhaltene Säure gereinigt werden. Hesse. — 3. Man erschöpft die Flechten im Verdrängungsapparate mit Aether, destillirt den Aether ab und löst den grünlich-weissen krystallischen Rückstand in möglichst wenig kochender Boraxlösung, wo sich beim Erkalten ein Theil ausscheidet. Der Rest wird durch Salzsäure gefällt, durch nochmaliges Lösen in kochendem wässrigem Borax, dann mit der zuerst erhaltenen Säure durch Umkrystallisiren aus Aether mit Hülfe von Thierkohle gereinigt. Hesse. — Schunck behandelt die mit kochendem Wasser erschöpften und dadurch von Erythrinsäure (und Pikroerythrin, VI, 296) befreiten Flech-

ten mit kochendem Weingeist, scheidet die beim Erkalten der Tinctur niederfallenden grünen Flocken und verdunstet das Filtrat zur Trockne. Dem Rückstand entzieht kochendes Wasser etwas Pikroerythrin, die hierauf mit kaltem Weingeist bereitete Lösung lässt auf Zusatz von weingeistigem Bleizucker grünweisse Flocken von rocellsaurem Bleioxyd niederfallen, die man mit Salpetersäure zerlegt und durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist mit Hülfe von Thierkohle reinigt.

Eigenschaften. Zarte, weisse, silberglänzende, rechtwinklichvierseitige Tafeln; wird aus Weingeist in kurzen Nadeln erhalten. Schmilzt bei etwa 130° ohne Gewichtsverlust und gesteht beim Erkalten wieder zur weissen Krystallmasse. HEEREN. Schmilzt bei 132° zur farblosen Flüssigkeit, die bei etwa 108° krystallisch erstarrt. Unter 200° verdampft ein Theil, ein anderer verwandelt sich in Anhydrid. HESSE. — Geruchlos, geschmacklos, reagirt in Weingeist gelöst sauer.

			LIEBIG. Mittel.	SCHUNCK. Mittel.	HESSE. Mittel.
34 C	204	68,00	67,03	65,95	67,9
32 H	32	10,66	10,75	10,67	10,6
8 O	64	21,34	22,22	23,38	21,5
$C^{34}H^{32}O^{8}$	300	100,00	100,00	100,00	100,0

Die Formeln $C^{16}H^{16}O^{4}$ (LIEBIG), $C^{36}H^{34}O^{6}$ [KANE (*Phil. Trans.* 1840, 299)], $C^{34}H^{28}O^{6}$ (SCHUNCK) und andere wurden nach einander für Roccellsäure angenommen, bis HESSE die obige auffand. — Gehört zur Oxalsäurereihe, also homolog mit Oxalsäure, Sebacylsäure u. a. HESSE.

Zersetzungen. 1. Roccellsäure lässt beim *Erhitzen* auf 220 bis 290° Wasser entwichen, bräunt sich und bildet Roccellanhydrid. HESSE. Sie liefert bei der trocknen Destillation ähnliche Producte wie Fette, von scharfem, kratzendem Geschmack, HEEREN; sie liefert ein krystallisch erstarrendes Destillat, das bei wiederholtem Destilliren ölig bleibt, und lässt wenig oder gar keinen Rückstand. SCHUNCK. — 2. Auch Platinblech schmilzt sie, stösst Fettgeruch aus und verbrennt mit leuchtender Flamme ohne Rückstand. HEEREN. SCHUNCK. — 3. Ihr Natronsalz wird beim Durchleiten des electrischen Stromes nicht verändert. HESSE. — 4. Die Säure wird durch *Brom* auch im Sonnenlichte nicht zersetzt. — 5. Sie verkohlt mit wasserfreier *Schwefelsäure* ohne Gasentwicklung, löst sich in rauchender Schwefelsäure mit brauner Farbe und wird durch Vitriolöl nicht zersetzt. — 6. *Salzsäure* wirkt nicht ein, Salzsäure und chlorsaures Kali zersetzen Roccellsäure erst bei längerem Kochen. — 7. Krystallisirt aus der Lösung in kochender *rauchender Salpetersäure* beim Erkalten grösstentheils unverändert, bei fortgesetztem Kochen werden unter Zerstörung der Roccellsäure flüchtige Säuren von Buttersäuregeruch, aber keine krystallisirbaren, nicht flüchtigen Säuren erzeugt. — 8. Roccellsäure schäumt, wenn sie mit *Kalihydrat* erhitzt wird, bei 260° heftig und lässt wenig Oel übergehen. Der Rückstand hält weder flüchtige Säuren noch Oxalsäure, aber viel unveränderte Roccellsäure. HESSE. — 9. Ihre weingeistige Lösung reducirt *Dreifach-Chlorgold* beim Kochen nicht. SCHUNCK. — 10. Die Säure bildet beim Erhitzen mit *Anilin* Roccellanilid. HESSE.

Verbindungen. Die Säure löst sich durchaus nicht, selbst nicht in 100000 Th. kochendem *Wasser.* HEERREN.

Sie bildet mit den Alkalien lösliche, mit den übrigen Basen meist unlösliche *halbsaure Salze,* $C^{34}H^{30}M^2O^8$. Die Säure löst sich in wässrigem Borax, phosphorsaurem und roccellsaurem Natron. HESSE. Sie treibt aus kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus. SCHUNCK.

Roccellsaures Ammoniak. — Der beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung bleibende Rückstand ist amorph und spröde. Er löst sich nach HEERREN sehr leicht in Wasser zur schäumenden Flüssigkeit, die im concentrirten Zustande noch mehr Säure aufnimmt und sie beim Verdünnen mit Wasser wieder abscheidet. Er zerfällt beim Uebergiessen mit Wasser nach HESSE unter Ausscheidung einer weissen Gallerte.

Roccellsaures Kali. — Die Säure löst sich leicht in weingeistigem Kali, sie quillt beim Uebergiessen mit conc. Kalilauge auf und löst sich erst auf Zusatz von Wasser. HESSE. — Feine fettglänzende Krystallblättchen, in Wasser zur schäumenden Flüssigkeit löslich. HEERREN. HESSE.

Roccellsaures Natron. — Aus der Lösung von Roccellsäure in verdünnter Natronlauge scheidet conc. Natronlauge weisse platte Nadeln des Natronsalzes. HESSE.

Roccellsaurer Baryt. — Aus ammoniakalischer Roccellsäure fällt salzsaurer Baryt weissen voluminösen Niederschlag, der bald dicht und beim Trocknen seidenglänzend wird. — Löst sich etwas in kochendem Wasser, nicht in reinem, leicht in essigsäurehaltigem Weingeist. HESSE.

	Bei 100°.		HESSE.
34 C	204	46,87	46,0
30 H	30	6,89	6,9
2 Ba	137,2	31,52	31,5
8 O	64	14,72	15,6
$C^{34}H^{30}Ba^2O^8$	435,2	100,00	100,0

Roccellsaurer Kalk. — Man fällt das Ammoniaksalz mit salzsaurem Kalk und wäscht den amorphen weissen Niederschlag mit Wasser und Weingeist. Verliert bei 160° 4,8 Proc. Wasser, gibt bei stärkerem Erhitzen acrolartige Dämpfe und brennbares Gas aus. HESSE.

			HESSE.
$C^{34}H^{30}O^8$	298	83,71	
2 Ca	40	11,24	11,1
2 HO	18	5,05	4,8
$C^{34}H^{30}Ca^2O^8 + 2Aq.$	356	100,00	

Roccellsaure Magnesia. — Vermischt man roccellsaures Ammoniak mit wässriger schwefelsaurer Magnesia, so trübt sich die Mischung durch Ausscheidung wenig freier Säure. Das klare Filtrat scheidet, wenn es auf 38° erwärmt wird, Oeltropfen aus und klärt sich beim Erkalten wieder; es scheidet bei längerem Kochen amor-

phen Niederschlag aus, der sich nicht wieder löst, wohl von freier Roccellsäure. HESSE.

Roccellsaures Zinkoxyd. — Wird durch doppelte Zersetzung als weisser amorpher Niederschlag erhalten. Löst sich in wässrigem Ammoniak, nicht in Wasser und Weingeist. HESSE.

Roccellsaures Bleioxyd. — *Basisch.* — Aus roccellsaurem Ammoniak und Bleizucker. SCHUNCK. Weingeistige Roccellsäure erzeugt mit warmem weingeistigen Bleizucker weissen Niederschlag, den man mit Weingeist wäscht. — Weisses Pulver, das bei 100° etwas, dann bei 125° noch 3,8 Proc. Wasser verliert, zusammenbackt und bei höherer Temperatur schmilzt (3 At. Wasser = 4,1 Proc.). HESSE.

	Bei 100°.		HESSE.	SCHUNCK.
34 C	204	31,67	31,6	34,02
33 H	33	5,12	4,7	5,14
3 Pb	311,1	48,30	48,3	47,56
12 O	96	14,91	15,4	12,28
$C^{34}H^{30}Pb^{2}O^{8}$,PbO,3HO	644,1	100,00	100,0	100,00

Roccellsaures Silberoxyd. — Man fällt das Ammoniaksalz mit Silberselpeter und kocht den Niederschlag mit Weingeist aus, um freie Säure zu entziehen. — Weisse amorphe Masse, die am Lichte grau wird, bei starkem Erhitzen anfangs fast farbloses Destillat und erstickende weisse Dämpfe, dann braunes Destillat ausgibt. HESSE.

			HESSE.
$C^{34}H^{30}O^{8}$	298	57,98	
2 Ag	216	42,02	41 bis 41,6
$C^{34}H^{30}Ag^{2}O^{8}$	514	100,00	

Roccellsäure löst sich in 1,81 Th. kochendem *Weingeist* von 0,819 spec. Gew. Sie löst sich leicht in *Aether.* HEEREN. Löst sich etwas in warmem *Benzol.* HESSE.

Sauerstoffkern $C^{34}H^{30}O^{4}$.

Roccellanhydrid.

$$C^{34}H^{30}O^{6} = C^{34}H^{30}O^{4},O^{2}.$$

HESSE. *Ann. Pharm.* 117, 340.

Man erhitzt Roccellsäure im Oelbade auf mindestens 220°, versetzt die geschmolzene braune Masse mit verdünnter Sodalösung bis zur alkalischen Reaction, schüttelt mit Aether, hebt die ätherische Schicht ab und verdunstet, wo das Anhydrid zurückbleibt.

Farbloses oder schwachgelbes neutrales Oel von Fettgeruch. Macht auf Papier Fettflecke.

	Bei 100°.		HESSE.
34 C	204	72,34	72,0
30 H	30	10,64	10,8
6 O	48	17,02	17,2
$C^{34}H^{30}O^{6}$	282	100,00	100,0

Wird durch kochende *Natronlauge* in Roccellsäure übergeführt. — Die Lösung in warmem *Ammoniakwasser* scheidet mit Salzsäure weisse Flocken aus, leicht löslich in Weingeist und bei dessen Verdunsten als halbkrystallisches saures Oel von brennendem Geschmack zurückbleibend, wohl ein Gemenge von Roccellsäure mit Roccellaminsäure.

Das Anhydrid löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem *Weingeist* und leicht in *Aether*.

Roccellvinester.

$$C^{42}H^{40}O^{8} = 2C^{4}H^{5}O,C^{34}H^{30}O^{6}.$$

Hesse. *Ann. Pharm.* 117, 340.

Aethylsalz der Roccellsäure.

Man löst Roccellsäure in warmem Weingeist, leitet Salzsäuregas ein, entfernt nach einigen Stunden den Weingeist, wäscht das sich abscheidende Oel mit sodahaltigem und reinem Wasser und trocknet es über Vitriolöl.

Blassgelbes Oel vom schwachem Gewürzgeruch. Leichter als Wasser. — Löst sich nicht in Wasser, nicht in wässrigem Ammoniak und wird von wässrigem und weingeistigem Ammoniak bei monatelanger Berührung oder beim Erhitzen auf 118° nicht angegriffen. — Löst sich leicht in Weingeist, weniger in Aether.

	Ueber Vitriolöl.		Hesse.
42 C	252	70,79	71,0
40 H	40	11,24	11,3
8 O	64	17,97	17,7
$2C^{4}H^{5}O,C^{34}H^{30}O^{6}$	356	100,00	100,0

Roccellanilid.

$$C^{58}N^{2}H^{42}O^{4} = 2C^{12}NH^{7},C^{34}H^{28}O^{4}.$$

Hesse. *Ann. Pharm.* 117, 342.

Roccellphenylamid.

Man erhitzt Roccellsäure mit überschüssigem Anilin auf 180 bis 200°, wobei Wasser und Anilin abdestilliren und ein schwarzer pechartiger Rückstand bleibt. Dieser scheidet mit Weingeist übergossen nach Tagen Krystalle aus, die man sammelt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist mit Hülfe von Thierkohle reinigt.

Schöne farblose Blättchen, die bei 53°3 zur farblosen Flüssigkeit schmelzen und bei 52° theilweis erstarren. Neutral. — Liefert bei höherer Temperatur farbloses Destillat ohne Rückstand von Kohle zu lassen.

	Ueber Vitriolöl.		Hesse.
58 C	348	77,33	76,9
42 H	42	9,33	9,8
2 N	28	6,22	
4 O	32	7,12	
$C^{58}N^{2}H^{42}O^{4}$	450	100,00	

Löst sich nicht in *Wasser*, nicht in wässrigem *Ammoniak* oder in *Salzsäure*. Wird durch *unterchlorigsaures Natron* nicht gefärbt. Die weingeistige Lösung fällt weingeistigen *Bleizucker* nicht.
Löst sich leicht in kochendem *Weingeist* und *Aether*.

Stammkern $C^{34}H^{36}$; *Sauerstoffstickstoffkern* $C^{34}NH^{33}O^{2}$.

Cerebrin.

$$C^{34}NH^{33}O^{6} = C^{34}NH^{33}O^{2},O^{4}?$$

VAUQUELIN. *Ann. Chim.* 81, 37 und 60; *Schw.* 8, 430.
L. GMELIN. *Tiedemann's Zeitschr. f. Physiol.* 1, 122.
COUERBE. *Ann. Chim. Phys.* 56, 164; *Ann. Pharm.* 13, 228.
ED. FREMY. *J. Pharm.* 27, 457; *N. Ann. Chim. Phys.* 2, 463; *Ann. Pharm.* 40, 75.
GOBLEY. *N. J. Pharm.* 9, 1, 83 und 161; 11, 409; 12, 5; 17, 401; 18, 107; 19, 406; 21, 241; 30, 241; 33, 161.
v. BIBRA. *Vergleich. Unters. über das Gehirn des Menschen u. d. Wirbelthiere.* Mannheim 1854; Ausz. *Ann. Pharm.* 105, 368.
W. MÜLLER. *Ann. Pharm.* 103, 131; 105, 379.

Cerebrote, COUERBE; *Cerebrinsäure*, FREMY. Als *Hirnfett*, *phosphorhaltiges Gallenfett*, *Cerebrin* bezeichnete die Ed. 3 dieses Handbuches nach FOURCROY, VAUQUELIN und Anderen Blättchen eines unverseifbaren Körpers von 136° Schmelzpunct, leicht löslich in Aether und beim Erhitzen 5,4 Proc. Wasser verlierend, also ohne Zweifel ein hauptsächlich Cholesterin haltendes Gemenge. Der daselbst als *Hirnwachs* [nach GMELIN] beschriebene Körper zeigt mit dem jetzigen Cerebrin grössere Uebereinstimmung.

Vorkommen. Im Gehirn. — Im Fett des Rückenmarks und der Nerven. FREMY. v. BIBRA. — Bildet einen Gemengtheil der viskösen Materie (vergl. unten), welche aus Eigelb, Karpfeneiern, Karpfen- und Häringsmilch, dem Fett des venösen Bluts, der Ochsengalle und den Weinbergsschnecken erhalten wird, und scheidet sich bei ihrer Zersetzung durch Säuren in grauen, bei der Zersetzung durch Alkalien in weissen Häuten ab. GOBLEY.

Wird Gehirn (vom Ochsen) mit Wasser zu einer dünnen Milch zerrieben und der erhaltenen Emulsion Bleizuckerlösung zugesetzt, bis sie sich nach einiger Zeit in eine blutroth gefärbte obere klare und eine den Gehirnbrei enthaltende untere Schicht trennt, so scheidet die Flüssigkeit, wenn sie nach 12-stündigem Stehen und nach dem gleichmässigen Zerreiben des Bodensatzes zum Sieden erhitzt wird, dichte graurothe Flocken aus, während die Flüssigkeit klar und leicht filtrirbar wird. Das Durchgelaufene hält Harnsäure, Inosit, Kreatin und andere Stoffe, das ausgeschiedene Coagulum Cerebrin, flüssige und feste Stoffe und Cholesterin.

Man erschöpft das ausgepresste Coagulum anfangs durch Behandeln mit heissem Weingeist, dann durch Auskochen mit Aetherweingeist, filtrirt kochend und lässt erkalten, wo sich viel weisse Flocken abscheiden, die Cerebrin, Cholesterin und Fette enthalten, und zur rothgelben, krystallischen Masse eintrocknen. Der Rest der Fette bleibt im Weingeist gelöst. Der Niederschlag wird gesammelt, getrocknet, durch wiederholtes Ausziehen mit kaltem Aether vom Cholesterin und Gehirnfett befreit und in kochendem Weingeist ge-

löst, welche Lösung beim Erkalten Cerebrin absetzt, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist zu reinigen. W. Müller. Hat man Gehirn mit Barytwasser zur Milch zerrieben und diese zum Sieden erhitzt, so lässt sich aus dem entstehenden Coagulum in derselben Weise Cerebrin scheiden. W. Müller. — v. Bibra versetzt den mit kochendem Weingeist bereiteten Auszug des Gehirns und das beim Erkalten niedergefallene Fett mit Kalilauge und kocht einige Stunden, wobei sich die Lösung dunkler färbt, klärt und nach 24-stündigem Stehen in der Kälte fast alles Cerebrin abscheidet. Dasselbe wird durch aufeinanderfolgende und wiederholte Behandlung mit Salzsäure und Kalilauge, zuletzt noch mit Salzsäure gereinigt.

Fremy behandelt das zerschnittene Gehirn wiederholt mit kochendem Weingeist, mit dem er es einige Tage stehen lässt, wodurch das Eiweiss coagulirt, das Gehirn Wasser verliert und der nachfolgenden Behandlung mit Aether zugänglich wird. Es wird hierauf ausgepresst, im Mörser schnell zerrieben und nacheinander mit kaltem und warmem Aether behandelt. Man verdunstet den Aether und nimmt das Extract wieder mit viel Aether auf, wo sich Cerebrin als weisses Pulver absetzt. Es hält noch Kalk- und Natronsalze, auch Oleophosphorsäure und Eiweiss, zu deren Entfernung man den Niederschlag in schwefelsäurehaltigem kochendem absolutem Weingeist aufnimmt. Das beim Erkalten des Filtrats sich wieder abscheidende Gemenge von Oleophosphorsäure und Cerebrin wird durch Waschen mit kaltem Aether von ersterer befreit und aus kochendem Aether umkrystallisirt. — Der mit dem Gehirn gekochte Weingeist setzt beim Erkalten noch Cerebrin ab, während Fette gelöst bleiben. Fremy.

Couerbe zerkleinert gewaschenes und von Membranen befreites Gehirn und erschöpft es durch 4-maliges Behandeln mit kaltem Aether, welcher anfangs das Wasser aus dem Gehirn verdrängt, dann die Fette und Cholesterin aufnimmt. Der Rückstand wird wiederholt und so oft mit kochendem Weingeist von 40 Gr. ausgezogen, als die Lösungen beim Erkalten noch Absätze bilden. Man sammelt die Absätze und wäscht sie mit kaltem Aether, der Cholesterin aufnimmt und Cerebrin ungelöst lässt. Von demselben setzt sich beim Einengen der weingeistigen Auszüge anfangs noch mehr ab, bis ein halbflüssiges Fett erscheint, das sich in Aether löst und als Oel wieder ausscheidet. — Der ätherische Auszug hält noch Cerebrin, welches nach dem Verdunsten des Aethers, beim Behandeln des Rückstandes mit kleinen Mengen Aether zuweilen theilweis ungelöst bleibt und dann abfiltrirt wird. In anderen Fällen löst sich der Rückstand wieder vollständig in Aether, er lässt sich dann nach Couerbe in *Cephalot*, *Stéaroconot*, *Eléencéphol*, Cerebrin und Cholesterin zerlegen. Vergl. über die 3 erstgenannten Substanzen, die aller Wahrscheinlichkeit nach als Gemenge zu betrachten sind: Couerbe (a. a. O.), Fremy (*J. Pharm.* 27, 472; *Ann. Pharm.* 40, 88), auch Simon (*J. pr. Chem.* 20, 271), Berzelius (*Pogg.* 44, 412).

Aus der viskösen Materie des Eigelbs ectr. Man übergiesst 200 Gr. der viskösen Materie mit 500 Gr. Weingeist von 88 Proc. und 50 Gr. Salzsäure oder Schwefelsäure, erhitzt nach einigen Stunden bis zum Kochen und trennt nach dem Erkalten die über der weingeistigen sich erhebende Oelschicht. Es scheidet sich beim Stehen der weingeistigen Lösung Cerebrin mit Cholesterin ab, das man sammelt, auf Papier ausbreitet, in welches sich Fett zieht, durch wiederholtes Auflösen in kochendem Weingeist von der hartnäckig anhängenden Säure, durch Waschen mit Aether von Cholesterin befreit und nochmals aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. So hält es noch phosphorsauren Kalk, der erst durch wiederholtes Lösen in absolutem Weingeist beseitigt wird. — Scheidet sich das Cerebrin beim Erkalten zugleich mit dem Oel ab, so sammelt man das Gemenge auf dem Filter und entfernt Cholesterin und Oel durch Aether. Gobley.

Eigenschaften. Weisses, lockeres, sehr leichtes Pulver, unter dem Mikroskop in rundlichen Körnern erscheinend. Müller. Weisse, kleine, gleichsam krystallische Körner, die beim Trocknen zusammenbacken; zeigt sich meist in wachsartigen, weichen Blättchen. Gobley.

Nach Fremy körnig-krystallisch. Verliert bei 75° kein Wasser. Müller. Wird beim Trocknen zum durchscheinenden zerreiblichen Wachs. Couerbe. Unschmelzbar, Couerbe, schmilzt erst bei beginnender Zersetzung, Fremy, v. Bibra; schmilzt im Hydratzustand bei mässiger Wärme, nach dem Trocknen zwischen 155 und 160°, leichter bei Gehalt an Wasser oder Fett. Gobley. Vergl. unten. — Geruchlos, geschmacklos, neutral. Leichter als Wasser. Macht auf Papier keine Fettflecke.

Berechnung nach Müller.				Couerbe.	Fremy.	Thomson.	Gobley. a.	Gobley. b.	v. Bibra.	Müller.
34	C	204	68,23	66,90	66,7	67,04	66,85	67,01	66,80	86,45
	N	14	4,68	3,40	2,3	2,24	2,29	2,10	2,51	4,61
33	H	33	11,04	11,10	10,6	10,85	10,82	10,75	10,65	11,27
6	O	48	16,05	16,27	19,5	19,41	19,61	19,72	19,52	15,67
	P			2,33	0,9	0,46	0,43	0,42	0,52	
$C^{34}NH^{33}O^{6}$		299	100,00	100,00	100,0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Gobley untersuchte bei 120° getrocknetes Cerebrin (vergl. unten), a aus Eigelb, b aus Karpfenmilch, das der Uebrigen war aus Gehirn erhalten. — Couerbe's Cerebrin hielt 2,14 Proc. Schwefel, falls Couerbe nicht schwefelsauren und phosphorsauren Baryt verwechselte. Erst Müller gelang die Abscheidung des Phosphors, den man bis dahin als wesentlichen Bestandtheil des Cerebrins angesehen hatte, obgleich bereits Gobley fand, dass phosphorhaltiges Cerebrin beim Verbrennen nicht sauer reagirenden phosphorsauren Kalk hinterlässt. — Die Fabel, dass das Cerebrin aus dem Gehirn von Idioten sehr wenig, das von Gesunden oder Verrückten mehr Phosphor enthalte, ist von Couerbe's Erfindung. Vergl. Lassaigne (*J. Chim. méd.* 11, 344).

Zersetzungen. 1. Müller's Cerebrin zersetzt sich beim *Erhitzen* auf 80°, sich dabei gelbbraun färbend, Gobley's bräunt sich erst über 160° unter Zersetzung, Vauquelin's schmilzt bei 175° zur braunen zähen Flüssigkeit, die zum Harz gesteht. — 2. Bräunt sich beim Erhitzen auf Platinblech mit Horngeruch, schmilzt und *verbrennt* mit rother Flamme, völlig verbrennliche Kohle lassend. Müller. — 3. Wird durch kalte conc. *Salpetersäure* nicht verändert, quillt bei langsamem Erwärmen unter Entwicklung von rothen Dämpfen auf, schäumt stark und zerfliesst bei beginnendem Kochen zum gelben, durchsichtigen Oel, das sich eine Zeit lang nicht weiter verändert. Dieses Oel erstarrt beim Erkalten zum gelbweissen Fett; ist es durch Waschen mit Wasser gereinigt und in kochendem Weingeist gelöst, so fällt es nach 24 Stunden in weissen Körnern nieder, die unter dem Mikroskop aus Fetttropfen bestehend erscheinen, ohne Spur von Krystallisation. Es hält 75,52 Proc. C, 12,92 H, reagirt schwach sauer, schmilzt auf Platinblech und verbrennt mit Fettgeruch und löst sich in kaltem Weingeist und Aether. Müller. — 4. Bildet mit kaltem *Vitriolöl* dunkel-purpurrothe Lösung, aus der Wasser unter Entfärbung gelbe zähe Flocken fällt. Müller. Die Lösung schwärzt sich beim Stehen. Ueberschüssige warme verdünnte Schwefelsäure bildet mit Cerebrin ein schwarzes Magma, das mit vielem Wasser verdünnt auf dem Filter ein braunes, zähes Harz lässt. v. Bibra. — 5. Das in kalter *Salzsäure* (und *Phosphorsäure*) unveränderliche Cerebrin färbt sich in kochender röthlich-violett und wird erst durch langes Kochen völlig zerstört, v. Bibra, dabei unter brauner Färbung der

Flüssigkeit ein braunes Harz abscheidend, das sich in Säuren und Alkalien nicht löst. Müller. — 6. Mit frischer Galle, Wasser und Vitriolöl erzeugt Cerebrin die rothe Färbung, welche Traubenzucker unter gleichen Umständen hervorruft. v. Bibra. Vergl. VII, 755.

Verbindungen. Wird durch kaltes *Wasser* nicht verändert, aber quillt in kochendem wie Stärke auf und bildet eine dünne, leicht getrübte, wie Seifenwasser schäumende Lösung, die sich beim Erkalten nicht verändert, beim Verdunsten unverändertes Cerebrin zurücklässt. Müller. Gobley und Fremy betrachten die mit kochendem Wasser erhaltene Flüssigkeit nicht als eigentliche Lösung. — Vereinigt sich nach Gobley mit den *Mineralsäuren* oder hält sie doch hartnäckig zurück.

Nicht verseifbar. Vauquelin. Couerbe. Bildet mit den *Basen* keine salzartigen Verbindungen. Gobley, v. Bibra, Müller. Gegen Fremy, der Cerebrin als Säure betrachtete. Ammoniakwasser, Kali- oder Natronlauge lösen Cerebrin auch beim Erhitzen nicht, Fremy, Müller, aber das Cerebrin nimmt von diesen Basen auf. Fremy. Es nimmt aus kalihaltendem Weingeist Kali auf, aber eine, je nach Concentration, Temperatur und Dauer des Auswaschens mit Weingeist veränderliche Menge. Gobley. Aus weingeistigem Cerebrin fällen Kali-, Natronlauge und Ammoniak in Weingeist unlösliche Niederschläge. Fremy. Der durch Kalilauge erzeugte Niederschlag löst sich bei weiterem Kochen theilweis, der ungelöste Theil gibt an kochenden Weingeist Cerebrin ab, während wenig gelbes Harz zurück bleibt. Barytwasser verhält sich der Kalilauge ähnlich, ein cerebrinsaurer Baryt (den Fremy durch Kochen von Cerebrin mit Wasser und überschüssigem Barytwasser erhalten zu haben glaubte) wird nicht erhalten. Müller.

Cerebrin löst sich in kochendem *Weingeist* und *Aether*. Müller. Es braucht viel kochenden Weingeist von 88 Proc. zur Lösung, sich beim Erkalten grösstentheils in sehr voluminösem Zustande abscheidend, aber löst sich leicht in absolutem Weingeist und nicht in Aether. Gobley.

Anhang zu Cerebrin.

Phosphorhaltige Fette.

Vauquelin (*Ann. Chim.* 81, 37 und 60) machte zuerst auf das Vorkommen eines phosphorhaltigen Fetts im Menschenhirn aufmerksam. Aehnliche Fette wurden später von Fremy, Gobley und Anderen mit sehr abweichenden Resultaten untersucht, ohne dass es gelang eins derselben rein zu erhalten.

a. *Fremy's Oleophosphorsäure.* — Wird das nach VII, 1385 bereitete ätherische Extract des Gehirns mit Aether behufs Abscheidung des Cerebrins behandelt, so nimmt der Aether Oleophosphorsäure auf, die oft mit Natron verbunden, mit Oelfett und Cholesterin gemischt ist. Man verdunstet die ätherische Lösung, entzieht das Natron durch eine Säure, löst den Rest in kochendem Weingeist und lässt erkalten, wo die Oleophosphorsäure niederfällt. Das noch beigemengte Oelfett und Cholesterin lässt sich durch absoluten Weingeist, doch nicht vollständig entziehen. — So erhalten ist die Oleophosphorsäure klebrig, gewöhnlich

gelb und hält 1,9 bis 2,0 Proc. Phosphor. Sie verbrennt an der Luft, eine phosphorsäurehaltige Kohle zurücklassend. Bei langem Kochen mit Wasser oder Weingeist, rascher mit säurehaltigem Wasser verliert sie allmählich ihre Viskosität und verwandelt sich in völlig reines Oelfett (welches 78,87 Proc. C, 11,98 H und 9,15 O hält), während die unterstehende Schicht durch entstandene Phosphorsäure sehr sauer wird. Die gleiche Zersetzung erfolgt sehr langsam bei gewöhnlicher Temperatur, sie erfolgt auch bei anfangender Fäulniss des Gehirns. Rauchende Salpetersäure zersetzt die Oleophosphorsäure in Phosphorsäure und eine fette Säure. Ueberschüssige Alkalien bilden phosphorsaures, ölsaures Salz und Glycerin. — Die Säure löst sich nicht in Wasser, in kochendem schwillt sie ein wenig auf. Sie bildet mit Ammoniak, Kali und Natron sogleich seifenartige Verbindungen, mit den übrigen Basen unlösliche Salze, löst sich nicht in kaltem absoluten Weingeist, leicht in kochendem und in Aether. Fremy (*J. Pharm.* 27, 463; *N. Ann. Chim. Phys.* 2, 474; *Ann. Pharm.* 40, 79). Die Muskeln der Wirbelthiere geben beim Schütteln mit schwachem kaltem Weingeist an diesen eine klebrige ambrafarbene Substanz ab, die sich in Wasser nur unvollständig löst und beim Behandeln mit Schwefelsäure in schwefelsaures Natron und Oleophosphorsäure zerfällt. Oleophosphorsaures Natron findet sich fast in allen Theilen des Thierkörpers, seine Menge nimmt mit dem Alter des Thieres zu und ist bei verschiedenen Arten der Wirbelthiere verschieden gross. Fische mit weissem, leichten Fleisch (Weissfisch, Scholle, Plattfisch) halten nur kleine Mengen davon, grössere finden sich im Häring, Lachs, Makrele, Forelle und in anderen Fischen mit festen Fleisch. Valenciennes u. Fremy (*N. Ann. Chim. Phys.* 50, 172).

Im Eigelb der Knorpelfische findet sich ein in Weingeist und Aether lösliches Fett, das mit Wasser eine Art Schleim bildet und der Oleophosphorsäure ähnlich ist. Phosphorhaltige Fette finden sich auch in den wenig entwickelten und in den reifen Eiern der Knorpelfische, sowie in den Eiern der Nattern. Valenciennes u. Fremy. — Durch Auspressen von Lachsmuskeln wird ein rothes Oel erhalten, das sich beim Schütteln mit ammoniakhaltigem Weingeist entfärbt und an diesen rothen Farbstoff abgiebt, welchen Säuren als zähe Masse fällen. Von dieser Masse, der *Acide salmonique* Valenciennes' u. Fremy's ist nicht angegeben, ob sie hierher gehört.

b. Müller's *phosphorhaltiges Gehirnfett.* — Kocht man die bei Darstellung von Cerebrin (nach VII, 1384) erhaltenen weingeistigen Gehirnauszüge, aus denen sich Cerebrin und Cholesterin geschieden haben, nebst den beim Reinigen von Cerebrin erhaltenen Mutterlaugen mit Bleioxydhydrat, so fallen die fetten Säuren als Bleisalze zu Boden. Sie werden durch wiederholtes Behandeln mit Aether in eine Lösung und in einen (auch in Wasser und Weingeist) unlöslichen Theil geschieden, welcher letztere beim Zerlegen mit Hydrothion ein saures Oel und phosphorfreie perlglänzende Schuppen liefert. — Die ätherische Lösung lässt beim Verdunsten ein rothgelbes, wachsartiges Bleisalz zurück, aus dem kochender Weingeist einen kleinen Theil aufnimmt; derselbe ist nach dem Umkrystallisiren weiss, feinpulvrig und bräunt sich bei 70°. — Der in kochendem Weingeist unlösliche Theil der durch Aether ausgezogenen Bleisalze lässt, wenn er wieder mit Aether behandelt wird, wenig gelbweisses Pulver zurück, sich grösstentheils mit dunkelrother Farbe lösend. Verdunstet man diese (alkalisch reagirende) Lösung, so bleibt ein sprödes, rothbraunes, leicht zerreibliches Bleisalz, das sich auch bei wiederholtem Lösen in Aether und Verdunsten nicht verändert und folgendes Verhalten zeigt. Es zeigt veränderliche Zusammensetzung, hält 28,26 bis 29,7 Proc. Kohle, 4,19 bis 4,31 Wasserstoff, 3,72 Phosphor, 42,86 bis 45,17 Blei und ist frei von Stickstoff. Es ist unlöslich in Wasser, kaltem und kochendem Weingeist. Unter Weingeist mit Hydrothion zerlegt liefert es eine saure weingeistige Lösung, aus der sich beim Stehen eine rothbraune, zähe, saure Masse sondert, und welche mit Barytwasser gelbe Flocken erzeugt. Letztere, nach dem Trocknen zerreiblich, Phosphor und 32,81 Proc. Barium haltend, lösen sich nicht in Wasser, Weingeist und Aether. Müller (*Ann. Pharm.* 105, 379).

c. GOBLEY's *Matière visqueuse und Lecithin.* — Eine von KODWEISS (*Ann. Pharm.* 59, 261) beschriebene ohrenschmalzartige Materie des Eigelbs kommt mit der GOBLEY's überein.

Eier und Milch des Karpfens (und Härings), Eigelb von Hühnereiern, Gehirn des Huhns, (Menschen und Schafs), venöses Blut, Ochsengalle und Fett der Weinbergsschnecke enthalten neben Cholesterin, Olein und Margarin eine visköse Materie, die beim Kochen mit angesäuertem Wasser unter Auftreten von Cerebrin, Oelsäure, Margarinsäure und Glycerinphosphorsäure (V, 178) zerfällt. Von diesen Producten betrachtet GOBLEY das Cerebrin als beigemengt, die übrigen 3 als durch Zerfallen einer nicht isolirbaren Substanz, des Lecithins, gebildet. — Der in Weingeist lösliche und durch Aether nicht fällbare Theil der Schweinsgalle hält neben Cholesterin und gemeinen Fetten ein phosphorhaltiges Fett, dem Lecithin GOBLEYS entsprechend, welches durch Kochen mit Barytwasser in glycerinphosphorsauren Baryt und in unlösliche Barytsalze zerlegt wird. AD. STRECKER. (*Ann. Pharm.* 123, 359).

Erschöpft man Karpfeneier mit Aether oder kochendem Weingeist und dampft ab, so bleibt beim Verdunsten eine rothgelbe, weiche Masse, welche beim Wiederauflösen in kochendem Weingeist etwas Oel zurücklässt und sich beim Erkalten als visköse Materie wieder absondert. In gleicher Weise, aber weniger rein wird sie aus Eigelb (nach V, 178) gewonnen. — Schüttelt man zertheilte und theilweis getrocknete Karpfenmilch mit Aether, so nimmt dieser die meiste visköse Materie auf, von welcher der Rest durch wiederholtes Auskochen mit Weingeist gewonnen wird. Verdunstet man den weingeistigen Auszug und überträgt durch Schütteln mit Aether die aufgenommene visköse Materie an diesen, so wird sie durch Verdunsten des Aethers gewonnen, wobei die mit aufgenommenen Salze in der unteren wässrigen Schicht bleiben. Die visköse Materie ist farblos, schwachgelb oder orangefarben, weich, neutral und meistens vom Geruch der angewandten Materialien. Sie hält häufig noch phosphorsaure Erden und Albumin beigemengt.

Sie bläht sich beim *Erhitzen* auf, verkohlt ohne zu schmelzen, gibt ammoniakalische Dämpfe aus und lässt saure, phosphorsäurehaltige Kohle. — An der *Luft* wird sie nicht sauer und gibt auch nach dem Aussetzen an die Luft dieselben Zersetzungsproducte, wie die bei Luftabschluss erhaltene. — Mit *Wasser* geschüttelt bildet sie eine Emulsion, die auch bei 12-stündigem Kochen nicht sauer wird und keine Glycerinphosphorsäure erzeugt; aber kocht man mit *schwefelsäure-* oder *salzsäurehaltigem Wasser*, so werden Oelsäure und Margarinsäure gebildet, die sich als Oelschicht erheben, und Glycerinphosphorsäure, welche im Wasser gelöst bleibt. Zusatz von Weingeist beschleunigt diese Zersetzung, die bei der viskösen Materie aus Eigelb schon beim Erwärmen im Wasserbade, bei der anderen Ursprungs erst bei halbstündigem Kochen eintritt. Der Sauerstoff der Luft ist dabei ohne Einfluss. Ausser den genannten Producten treten Cerebrin, bisweilen auch Cholesterin, Oelfett und Margarinfett auf, die GOBLEY aber als beigemengt betrachtet. — Wässrige *reine* und *kohlensaure Alkalien* bewirken beim Kochen dieselbe Zersetzung wie Mineralsäuren. Schüttelt man die visköse Materie des Eigelbs mit kalihaltigem Wasser und erhitzt im Wasserbade, so scheidet Essigsäure Oelsäure und Margarinsäure ab, bei der viskösen Materie des Hirns oder anderen Ursprungs ist Kochen mit weingeistigem Kali nöthig, um die Zersetzung zu bewirken. Auch kohlensaures Kali zersetzt nicht im Wasserbade, sondern erst bei wirklichem Kochen. — Sechsstündiges Kochen mit *Essig* (Milchsäure oder Tartersäure) bewirkt keine, 12-stündiges Kochen nur unvollständige Zersetzung der viskösen Materie, bei 24-stündigem Kochen wird wird sie vollständig unter Auftreten von Phosphorsäure und Glycerin zerlegt. GOBLEY.

Aus der durch *Wasser* gebildeten Emulsion, welche wie Seife schäumt, GOBLEY, wird sie durch Kochsalz gefällt. KODWEISS.

Die visköse Materie löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem *Weingeist.* Sie löst sich in Aether. GOBLEY [*An den beim Cerebrin* (VII, 1384) *angegebenen Orten*].

Berthelot (*Chim. organ.* 2, 46 und 81) bezeichnet die Oleophosphorsäure als *Acide glycéroléophosphorique* oder *glycéromargaroléophosphorique* und hält sie für eine aus 2 At. Glycerin, 1 At. Phosphorsäure und 4 At. Oelsäure oder Margarinsäure unter Austritt von 12 At. Wasser gebildete einbasische Säure.

$$2C^6H^8O^6 + PO^5,3HO + 4C^{36}H^{34}O^4 = PO^5,HO,2C^{78}H^{71}O^9 + 12HO.$$

Glycerin. Phosphors. Oelsäure Oleophosphorsäure.
(oder Margarinsäure).

Diese Formel würde das Auftreten sowohl der von Fremy als auch der von Gobley bemerkten Zersetzungsproducte anscheinend erklären.

a. Bildung von Oleïn und Phosphorsäure:

$$PO^5,HO,2C^{78}H^{71}O^9 + 4HO + PO^5,3HO + 2C^{78}H^{73}O^{10}.$$

Oleophosphorsäure. Dioleïn.

b. Bildung von Glycerinphosphorsäure und Oelsäure (oder Margarinsäure).

$$PO^5,HO,2C^{78}H^{71}O^9 + 10HO = PO^5,2HO,C^6H^7O^5 + 4C^{36}H^{34}O^4 + C^6H^8O^6.$$

Oleophosphorsäure. Glycerinphosphors. Oelsäure. Glycerin.

Doch erscheint Gobley's Ansicht begründeter, der annimmt Fremy's Oleophosphorsäure habe das Oelfett, welches sie bei ihrer Zersetzung liefert, beigemengt enthalten. Kr.

Fett des Bluts. — Das menschliche Blut hält nach Lecanu ein festes, nicht verseifbares und ein flüssiges verseifbares Fett. Es hält nach Boudet Cholesterin, Serolin, Gehirnfett (Cerebrin?) und eine seifenartige Verbindung. Das Fett des venösen Bluts ist ähnlich zusammengesetzt, wie das des Eigelbs, der Galle ectr. (VII, 1389), aus Oleïn, Margarin, Cholesterin, Cerebrin und Lecithin (VII, 1389) bestehend, welche Stoffe Aether dem frisch gelassenen Blut entzieht. Fette Säuren im freien Zustande oder als Salze finden sich nicht im frischen Blute, erst bei beginnender Fäulniss werden sie aus dem Lecithin erzeugt. Boudet's Serolin ist ein Gemenge von Oleïn, Margarin, Cholesterin und anhängendem Albumin. Gobley. Vergl. unten Verdeil u. Marcet.

Vermischt man frischgelassenes Blut mit sehr viel überschüssigem Weingeist, erschöpft die niedergefallenen Flocken noch mit kochendem Weingeist, verdunstet die Lösungen und nimmt den Rückstand mit Aether auf, so lässt dieser beim Verdunsten ein rothbraunes Gemenge von festem und flüssigem Fett, welches letztere sich beim Behandeln mit Weingeist allein löst. — Das *feste Fett* bildet nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist weisse perlglänzende, geruch- und geschmacklose neutrale Schuppen von 150° Schmelzpunct, die sich nicht verseifen, in der Hitze ammoniakalische Producte und einen phosphorsäurehaltigen Rückstand liefern. Es löst sich nicht in kaltem, leicht in kochendem Weingeist und scheidet sich aus der heissen concentrirten Lösung als Oel, aus der verdünnten in Krystallen. Es löst sich leicht in Aether. — Das durch Abdampfen der weingeistigen Lösung erhaltene *Oel* ist gelbbraun, terpenthinartig, schmeckt scharf, riecht fade und liefert beim Erhitzen ammoniakalische Dämpfe nebst einem phosphorfreien Rückstand. Es ist verseifbar, löslich in Weingeist und Aether. Lecanu (*Ann. Chim. Phys.* 48, 308).

Zieht man getrocknetes Blutserum, dem mit heissem Wasser die meisten Salze entzogen sind, mit kochendem Weingeist aus, so setzen die weingeistigen Lösungen beim Erkalten Boudet's Serolin ab, bei weiterem Eindampfen bleibt ein gelbbrauner Rückstand, der sich unter Rücklassung von Gehirnfett in Weingeist löst. Die weingeistige Lösung setzt Cholesterin ab und lässt bei weiterem Verdunsten einen klebrigen Rückstand, der noch Gehirnfett hält. Wird dieses ausgezogen, der Rückstand in Aether gelöst, wobei Salze zurückbleiben und die ätherische Lösung verdunstet, so hinterlässt sie eine weiche durchscheinende *Seife*, die sich in Weingeist und Aether, in Wasser zur schäumenden alkalischen Flüssigkeit löst und mit Säuren versetzt Oelsäure, Margarinsäure und Gehirnfett liefert. Boudet. Diese Seife kommt also mit Gobley's visköser Materie überein. — Das *Serolin* bildet mikroskopische Fäden und Kugeln von 36° Schmelzpunct, unveränderlich durch Kalilauge, Salzsäure und Essigsäure. Es liefert bei der trocknen Destillation alkalische Dämpfe, geht zum Theil anscheinend unverändert

über und lässt wenig Kohle. Es löst sich nicht in kaltem und schwimmt als Oel auf heissem Wasser, löst sich kaum in heissem Weingeist von 36° und leicht in Aether. Boudet (*Ann. Chim. Phys.* 52, 337).

Wird frisches Ochsenblut durch Schlagen vom Fibrin befreit, mit der Hälfte seines Gewichts an Wasser vermischt, im Wasserbade zum Gerinnen des Albumins erhitzt, durch Leinwand geseiht und nach dem Zumischen von Gipspulver im Wasserbade auf 1/4 eingedampft, so scheiden sich die fetten Säuren [Stearin-, Margarin- und Oelsäure, Marcet (*Arch. ph. nat.* 18, 151; *Lieb. Kopp.* 1851, 587)], zugleich mit anderen Stoffen aus. Das Filtrat, aus welchem Aether Cholesterin und Serolin aufnimmt, Marcet, lässt bei weiterem Einengen Kochsalz anschiessen und giebt, wenn es nach dessen Entfernung mit Weingeist ausgekocht wird, an diesen Serolin ab, welches sich beim Einengen und Erkalten, so wie auf Zusatz von etwas Wasser in weissen perlglänzenden, in Wasser unlöslichen Krystallen ausscheidet. Verdeil u. Marcet (*N. J. Pharm.* 20, 89; Ausz. *Lieb. Kopp* 1851, 586).

Fängt man Blut beim Austritt aus der Ader in Aether auf, schüttelt, ersetzt die in der Ruhe entstandene obere ätherische Schicht durch frischen Aether und wiederholt dieses Verfahren sehr oft, so sondert sich endlich keine ätherische Schicht mehr ab. Man filtrirt jetzt, behandelt sowohl das auf dem Filter zurückgebliebene Fibrin, als auch die durchgelaufene dunkelrothe Flüssigkeit mit Aether, vereinigt die sämmtlichen ätherischen Auszüge, destillirt den Aether ab und erhält als Rückstand ein gelbliches Fett, aus dem kochender Weingeist Lecithin, Cerebrin und Cholesterin aufnimmt, während phosphorfreies Olein und Margarin ungelöst bleiben. Gobley (*N. J. Pharm.* 21, 241).

Phosphorhaltiges Oel der Erbsen. — Wird der Zuckererbse mit schwarzem Keime durch Aether entzogen und durch Abdampfen der Lösung, Wiederaufnehmen mit Aether, Verdunsten und Trocknen bei 80° gereinigt. — Braunroth, in dünner Schicht goldgelb, noch bei 80° dickflüssig; in der Kälte fast geruchlos, bei 80° süsslich riechend. Hält im Mittel 66,87 Proc. C, 9,53 H, 22,35 O und 1,25 Phosphor, keinen Stickstoff oder Schwefel; ist nach Knop als Lösung einer organischen phosphorhaltigen Verbindung in Fett zu betrachten. — Wird leicht ranzig. Entzündet sich auf Platinblech, lässt schwierig verbrennende Kohle und Phosphorsäure. Giebt an Wasser keine Phosphorsäure ab. Schwierig zu verseifen. — Löst sich nicht in Wasser und Weingeist von 80 Proc., in Aether nach jedem Verhältniss. W. Knop (*Pharm. Centr.* 1854, 769).

Erster Anhang zu den Verbindungen mit 34 At. Kohlenstoff.

A. *Quercetinsäure und gepaarte Verbindungen.*

Quercetinsäure.

$$C^{34}H^{12}O^{16} = C^{34}H^{12}O^{10},O^{6}?$$

Hlasiwetz. *Ann. Pharm.* 112, 96.

Bildung. Quercetin zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Quercetinsäure und Phloroglucin. $C^{46}H^{16}O^{20} + 2HO = C^{12}H^{6}O^{6} + C^{34}H^{12}O^{16}$.

Darstellung. Man kocht in einer Silberschale die heisse, sehr concentrirte Lösung von 3 Th. Kalihydrat mit 1 Th. Quercetin ein und erhitzt den Rückstand, so lange eine herausgenommene Probe auf einem Uhrglase in Wasser gelöst noch durch Salzsäure flockig gefällt wird und bis sie sich an den Rändern schnell dunkelroth färbt, verdünnt dann sogleich mit Wasser und neutralisirt mit Salz-

säure. Man filtrirt nach dem Erkalten und einigem Stehen von den ausgeschiedenen Flocken, die gemeines und Alphaquercetin enthalten, ab, verdunstet das Filtrat zur Trockne, zieht den Rückstand mit Weingeist aus, destillirt von der braunen Tinctur den Weingeist ab und verdünnt den Rückstand mit Wasser. Auf Zusatz von Bleizucker fällt aus dieser Lösung quercetinsaures Bleioxyd nieder (während Phloroglucin gelöst bleibt), das man unter Wasser durch Hydrothion zerlegt. Nachdem das Schwefelblei abfiltrirt und mit kochendem Wasser gewaschen ist, dampft man die Lösungen im Wasserstoffstrome ein, sammelt die nach mehreren Tagen angeschossenen Krystalle und entfärbt sie durch Umkrystallisiren mit Thierkohle.

Eigenschaften. Die Krystalle der Quercetinsäure gehen durch anhaltendes Trocknen bei 120—130° in wasserfreie Quercetinsäure über. Sublimirt beim Erhitzen im Röhrchen zum Theil. Reagirt in Wasser gelöst schwach sauer. Schmeckt herbe.

Bei 100—130°.			HLASIWETZ. Mittel.
34 C	204	59,30	59,44
12 H	12	3,48	3,73
16 O	128	37,22	36,83
$C^{34}H^{12}O^{16}$	344	100,00	100,00

ZWENGER u. DRONKE vermuthen die Formel $C^{42}H^{14}O^{20}$, welche 59,15 Proc. C. 3,28 H verlangt, auf Grund ihrer Formel für Quercetin (VII, 1395). — Vielleicht homolog mit Ellagsäure (VII, 1114). Verhält sich zum Aesculetin (VII, 970), wie Essigsäure zur Acrylsäure. HLASIWETZ.

Zersetzungen. 1. Färbt sich in wässriger Lösung an der *Luft* gelb. — 2. Färbt sich auch in sehr verdünnter *alkalischer* Lösung bei Luftzutritt gelb, dann prächtig carminroth. 1 Milligr. Quercetinsäure färbt noch 10 Liter alkalisches Wasser deutlich und schön rosenroth. — 3. Löst sich in *Vitriolöl* beim Erwärmen mit rothbrauner Farbe, durch Wasser in rothen Flocken fällbar, die mit Ammoniak und Kalilauge purpurfarbene Lösungen bilden. HLASIWETZ. — 4. Wird durch Kochen mit *Chloracetyl* im offenen Gefässe kaum verändert, im zugeschmolzenen Rohr bei 100° rasch unter Bildung von Biacetquercetinsäure gelöst. Dabei entsteht ein zweites Product, welches salzsaures Eisenoxyd tief grün färbt und nach dem Auskrystallisiren der Biacetquercetinsäure in Lösung bleibt, durch Wasser in weissen Flocken fällbar, welche 59,08 Proc. C, 3,91 H halten, vielleicht Acetquercetinsäure, $C^{34}H^{11}O^{16},C^{4}H^{3}O^{3}$? PFAUNDLER (*Ann. Pharm.* 119, 213).

Verbindungen. Mit Wasser. — A. *Krystallisirte Quercetinsäure.* Feine, seideglänzende Nadeln, die in der Wärme verwittern, bei 120—130° im Mittel 15,49 Proc. Wasser verlieren, also $C^{34}H^{12}O^{16}$ + 7 Aq. sind (Rechnung = 15,47 Proc. Wasser).

B. *Wässrige Quercetinsäure.* — Quercetinsäure löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser, daraus rasch krystallisirend.

Quercetinsäure färbt sich mit *Anderthalb-Chloreisen* schwarzblau, in sehr stark verdünnter Lösung prächtig blau. Hlasiwetz. — Zugleich mit *Harnstoff* in Wasser gelöst bildet sie eine Verbindung, bei Ueberschuss von Harnstoff allmählich ein gelbes Zersetzungsproduct. Pfaundler.

Löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Gepaarte Verbindungen der Quercetinsäure.

a. Mit Acetyl.

Biacetquercetinsäure.

$$C^{42}H^{16}O^{20} = C^{34}H^{10}O^{16},2C^4H^3O^2.$$

L. Pfaundler. *Wien. Acad. Ber.* 43, 485; *Ann. Pharm.* 119, 213; *Krit. Zeitschr.* 4, 521; *Chimie pure* 3, 452.
Vergl. VII, 1392.

Man erhitzt Quercetinsäure mit Chloracetyl im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade, verjagt nach beendigter Einwirkung das überschüssige Chloracetyl und übergiesst den zurückbleibenden klebrigen Firniss mit Wasser, wo weisse Harzflocken ausgeschieden werden, die man nach dem Waschen mit Wasser aus Weingeist umkrystallisirt.

	Kleine Nadeln.		Pfaundler.
42 C	252	58,87	58,86
16 H	16	3,73	4,01
20 O	160	37,40	37,13
$C^{34}H^{10}O^{16},2C^4H^3O^2$	428	100,00	100,00

Zerfällt beim *Erhitzen* unter Bildung von Essigsäure. Löst sich in *Vitriolöl* mit gelber, in *Alkalien* mit gelber, an der Luft in Roth übergehender Farbe. — Reducirt alkalische *Kupfer-* und *Silbersalze*. — Färbt weingeistiges *Eisenchlorid* kaum.

Löst sich nicht in kaltem und kochendem *Wasser*, leicht in *Weingeist*.

b. Mit Phloroglucin (VII, 528).

1. Quercetin.

$$C^{46}H^{16}O^{20} = C^{34}H^{10}O^{14},C^{12}H^6O^6?$$

Rigaud. *Ann. Pharm.* 90, 283.
Hlasiwetz. *Ann. Pharm.* 112, 96.
Zwenger u. Dronke. *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 261. — *Ann. Pharm.* 123, 153.
Von Rigaud 1854 entdeckt. — *Meletin*. Stein.

Vorkommen. Fertig gebildetes Quercetin findet sich in den Gelbbeeren (VII, 1013). Werden dieselben mit weingeisthaltigem Aether übergossen, so liefert die goldgelbe Lösung nach dem Verdunsten des Aethers, Fällen mit Wasser, Wiederaufnehmen mit Weingeist und langsamem Verdunsten unter Zusatz von Wasser einen gelben feinvertheilten Absatz, aus mikroskopischen durchsichtigen seideglänzenden Krystallnadeln bestehend. Diese halten 58,87 Proc. C, 4,66 H, nach dem Trocknen bei etwa 100° 60,24 C, 4,18 H, sind also Quercetin, mit dem sie auch im Verhalten gegen Bleizucker und Silbersalpeter übereinkommen. Bolley (*Ann. Pharm.* 115, 54).

In gepaarter Verbindung mit Zucker im Quercitrin, Rutin und Robinin.

Die folgenden Stoffe liefern bei ihrer Zerlegung Quercetin, doch ist es zweifelhaft, ob sie mit den genannten Glucosiden einerlei sind.

a. Ein gelber Farbstoff der reifen Rosskastanien, der sich auch in den ausgewachsenen, nicht in den unentwickelten Blättern, nicht in der Rinde und kaum in den gelben Blättern findet. Aus den Blüthen der Rostkastanien erhielt ROCHLEDER Quercitrin und Quercetin, aus den Blättern Queraescitrin (VII, 1402). ROCHLEDER (*Wien. Acad. Ber.* 33, 565. — *J. pr. Chem.* 87, 35. — *Ann. Pharm.* 112, 112).

b. Hopfen hält einen gelben Farbstoff, welcher sich gegen Reagentien wie Quercitrin verhält und wie dieses in Quercetin und Zucker spaltet. R. WAGNER (*Dingl.* 154, 65; *Chem. Centr.* 1859, 892).

c. Die ausgepressten, mit Wasser ausgekochten und wieder getrockneten Beeren des Sanddorns (*Hippophaë rhamnoïdes*) geben an kochenden Weingeist Farbstoff ab, welcher aus dieser Lösung durch Bleiessig gefällt wird, beim Zerlegen des gewaschenen Niederschlages mit Hydrothion unter Wasser beim Schwefelblei bleibt und durch heissen Weingeist ausgezogen wird. Verdunstet man die weingeistige Lösung und entzieht dem Rückstande durch Aether Spuren Fett, so bleibt Quercetin, durch Auflösen in Weingeist und Krystallisiren oder durch Fällen mit Wasser zu reinigen. Es hält nach dem Trocknen bei 100 bis 110° im Mittel 60,73 Proc. C, 3,80 H, fällt in weingeistiger Lösung Bleizucker fast orangefarben und zeigt auch das übrige Verhalten des Quercetins. BOLLEY (*Dingl.* 162, 143; *Lieb. Kopp* 1861, 708).

d. Ein als *Flavin* von Nordamerika eingeführtes lockeres braungelbes Pulver (vielleicht aus Quercitronrinde durch Auskochen mit kohlensaurem Natron, Uebersättigen und einiges Kochen mit Schwefelsäure bereitet) gibt an Aether Quercetin (mit 58,70 Proc. C, 4,08 H) ab, aber hält auch Beimengungen und Zersetzungsproducte, welche die Reindarstellung erschweren. BOLLEY (u. BRUNNER) (*Schweiz. polyt. Zeitschr.* 2, 51 und 92). 1853 eingeführtes Flavin hielt Quercitrin, durch Auskochen mit sehr verdünnter Essigsäure und Umkrystallisiren der beim Erkalten anschiessenden Flocken zu gewinnen. Es hielt bei 100° 53,46 Proc. C, 4,96 H und 41,58 O. KÖNIG (*J. pr. Chem.* 71, 98).

e. Die grünen Blätter der Pflanzen halten Quercitrin oder Quercetin, ebenso die Blüthen. FILHOL (*N. J. Pharm.* 41, 451; *Pharm. Viertelj.* 12, 232). — Die Blüthen von *Cornus mascula* und die Haut von *Agaricus ochreaceus* halten Quercetin, Robinin oder Rutin, letzteres scheint sich auch in den Blüthen von *Leucojum vernum* und *Acer Pseudoplatanus* zu finden. STEIN.

Rhamnetin (VII, 1014) und Thujetin (VII, 1170) könnten nach HLASIWETZ mit Quercetin einerlei sein, was BOLLEY für Rhamnetin bezweifelt.

Bildung und *Darstellung*. Entsteht beim Kochen von Quercitrin, RIGAUD, Rutin, ROCHLEDER u. HLASIWETZ, und Robinin, ZWENGER u. DRONKE, mit wässrigen Mineralsäuren, in allen Fällen neben Zucker oder einem ähnlichen Körper und scheidet sich zum Theil schon während des Kochens und beim Erkalten, zum Theil erst bei langem Stehen aus. — Auch bei Darstellung von Quercitrin nach VII, 1399 wird Quercetin erhalten.

Das krystallisirte Quercetin ist durch Trocknen bei 100° bis 120° von seinem 6,9 bis 10,4 Proc. betragendem Wassergehalt, ZWENGER u. DRONKE, zu befreien, (wobei es, so weit aus den Beschreibungen ersichtlich, äusserlich keine andere Veränderung erleidet, als dass es sich bisweilen grünlich färbt.)

Eigenschaften. Sehr feine, kleine, lebhaft gelbe Nadeln, die das Licht nicht (lebhaft, STEIN) polarisiren, oder citronengelbes Pulver.

RIGAUD. ZWENGER u. DRONKE. Schmilzt über 250° zur gelben Flüssigkeit, bei raschem Erhitzen unzersetzt und erstarrt dann beim Erkalten krystallisch. ZWENGER u. DRONKE. In höherer Temperatur theilweis unzersetzt in gelben Nadeln sublimirbar. HLASIWETZ. ZWENGER u. DRONKE. Geschmacklos, RIGAUD, STEIN, schmeckt in wässriger Lösung schwach salzig, etwas herbe, ZWENGER u. DRONKE, stark bitter wie Chinin. STEIN. Geruchlos, luftbeständig, neutral.

Berechnungen.

Nach WURTZ, ZWENGER u. DRONKE.		Nach HLASIWETZ. a.		b.		c.	
26 C	59,54	92 C	60,46	46 C	59,87	46 C	58,72
10 H	3,81	33 H	3,61	17 H	3,66	18 H	3,83
12 O	26,65	41 O	35,93	21 O	36,47	22 O	37,45
$C^{26}H^{10}O^{12}$		$2C^{46}H^{16}O^{20}+HO$		$C^{46}H^{16}O^{20}+HO$		$C^{46}H^{16}O^{20}+2HO$	

Analysen in Mittelzahlen:

	RIGAUD.	HLASIWETZ.		ZWENGER u. DRONKE. a.	b.	c.	STEIN.		SCHÜTZENB. u. PARAF.
		Bei 120°.	Bei 200°.	Bei 100°.	Bei 120°.	Bei 120°.	Bei 100 bis 105°.		Bei 150°.
C	59,23	59,73	60,31	59,20	59,89	59,64	59,06	bis 60,39	59,61
H	4,11	3,73	3,62	4,48	3,62	3,72	3,76	„ 4,23	3,41
O	36,66	36,54	37,07	36,32	36,49	36,64	37,18	„ 35,38	36,98
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

a aus Robinin, b aus Quercitrin, c aus Rutin dargestellt, ZWENGER u. DRONKE; aus Quercitrin war auch das zu RIGAUD's und HLASIWETZ' Analysen dienende, aus Rutin STEIN's Quercetin erhalten. — Das bei 120° anhaltend Getrocknete ist nach ZWENGER u. DRONKE schon etwas verändert, ins Grünliche gefärbt, doch geht nach HLASIWETZ das Krystallwasser nicht vollständig bei (100° oder) 120° und vielleicht auch bei 200 bis 220° nicht ganz fort, daher Er in dem bei diesen Temperaturen getrockneten Quercetin den Formeln a und b gemäss noch Krystallwasser annimmt. Mit weingeistiger Salzsäure erhitztes Quercetin fiel beim Abdestilliren des Weingeists in satt orangegelben Krystallen heraus, lufttrocken mit 58,3 Proc. C, 3,7 H. Für diese Krystalle nimmt HLASIWETZ die Formel c an.

Ausser obigen sind auch die Formeln $C^{24}H^{9}O^{11}$ (RIGAUD) und $C^{20}H^{7}O^{9}$ (STEIN) für Quercetin aufgestellt. Die von WURTZ (*N. Ann. Chim. Phys.* 42, 244) vorgeschlagene, von ZWENGER u. DRONKE angenommene Formel stimmt gut überein mit den Mengen von Quercetin und Zucker, welche aus Robinin, Rutin und (von RIGAUD) aus Quercitrin erhalten wurden, aber erklärt weniger wahrscheinlich als die von HLASIWETZ die Bildung der Quercetinsäure aus Quercetin. Auch ist nicht versucht, von dieser Formel des Quercetins ausgehend, die Zusammensetzung des Alphaquercetin's und die von RIGAUD's, HLASIWETZ' und ROCHLEDER's verschiedenen Quercitrinen festzustellen.

Zersetzungen. 1. Wird Quercetin langsam über 200° erhitzt, so wird es missfarbig und verwandelt sich bei 230 bis 250° in eine verfilzte Masse, die aus grossen glänzenden Nadeln von sublimirtem Quercetin und aus schmutzig gefärbtem Pulver besteht; ein grosser Theil wird unter Ausscheidung von Kohle zersetzt. HLASIWETZ. ZWENGER u. DRONKE. Entwickelt nach STEIN bei 200° ameisensäurehaltiges Wasser und löst sich dann in kochendem absolutem Weingeist unter Rücklassung

von braunen Producten mit brauner Farbe. — 2. Warme conc. *Salzsäure* färbt Quercetin orangeroth bis braungelb. RIGAUD. Aus der Lösung in weingeistiger Salzsäure scheidet sich Quercetin beim Einengen in satt orangegelben Krystallen, die ihre Farbe beim Umkrystallisiren aus Weingeist bewahren und aus deren Lösung Wasser strohgelbes Quercetin fällt. Siehe oben die Analyse der dunklen Krystalle. Selbst tagelanges Kochen mit mässig conc. Säure erzeugt kein Phloroglucin, erhitzt man die mit Salzsäuregas gesättigte Lösung von Quercetin in Essigsäure auf 120°, so wird kaum eine Spur zersetzt, der Rest nur dunkler gefärbt. HLASIWETZ. Zwölfstündiges Erhitzen mit wässriger verdünnter Schwefelsäure wirkt wenig verändernd auf Quercetin, aber erhitzt man 12 Stunden mit Weingeist und Salzsäure, so wird ein braunes Gemenge von unzersetztem Quercetin und amorphen Körnern, (letztere sind STEIN's *Mellulmin*) erhalten, welches 62,43 bis 63,17 Proc. C, 5,07 bis 5,18 H hält. Dabei entsteht Ameisensäure und etwas Kohlensäure. STEIN. — 3. Kalte *Salpetersäure* greift Quercetin leicht an, färbt es grünlich, dann braunroth und löst es mit röthlicher Farbe, beim Erhitzen wird unter heftiger Entwicklung von salpetriger Säure hauptsächlich Oxalsäure mit wenig Pikrinsäure gebildet. ZWENGER u. DRONKE. — 4. Reducirt *salpetersaures Silberoxyd* sehr leicht in der Kälte; in der Wärme färben sich mässig verdünnte Lösungen meistens vorübergehend blutroth. BOLLEY. ZWENGER u. DRONKE. Reducirt *Kupferoxydkali*, STEIN, und *Dreifach-Chlorgold* rasch beim Kochen. ZWENGER u. DRONKE. — 5. Bildet beim Erhitzen oder längerem Stehen mit wässrigem *Ammoniak* Quercetinamid. SCHÜTZENBERGER u. PARAF. — 6. Wird durch Kochen mit sehr conc. *Kalilauge* in Quercetinsäure (VII, 1391) und Phloroglucin (VII, 528) zerlegt. $C^{46}H^{16}O^{20} + 2HO = C^{34}H^{12}O^{16} + C^{12}H^{6}O^{6}$. HLASIWETZ. Bildung der Quercetinsäure nach ZWENGER u. DRONKE: $3C^{26}H^{10}O^{12} + 2HO = 3C^{12}H^{6}O^{6} + C^{42}H^{14}O^{20}$. — Dabei kann auch Alphaquercetin (VII, 1397) auftreten. — Barytwasser bewirkt die Spaltung nicht; erhitzt man mit Kalilauge im zugeschmolzenen Rohr auf 160°, so findet weitere Zersetzung statt. HLASIWETZ. — 6. In Wasser oder Weingeist gelöstes Quercetin bildet beim Behandeln mit *Natriumamalgam* ein schön rothes Product, welches mit Alkalien und Bleizucker grün, durch Säuren wieder roth wird und 55,21 Proc. C, 5,87 H und 38,92 O hält, STEIN's *Paracarthamin*. STEIN. Die alkalische Lösung des Quercetins liefert mit Natriumamalgam leicht und rasch die ganze Menge des im Quercetin enthaltenen Phloroglucins neben einem 2. farblosen Product, verschieden von Quercetinsäure. HLASIWETZ (*Ann. Pharm.* 124, 358; *Chem. Centr.* 1863, 272). — 8. Färbt sich mit *salzsaurem Eisenoxyd* dunkelgrün, RIGAUD, auch bei grosser Verdünnung, beim Erwärmen dunkelroth. ZWENGER u. DRONKE. Verdunstet man weingeistiges Quercetin mit weingeistigem Eisenchlorid, so bleibt eine schwarzgrüne, nicht krystallische Masse, aus der Wasser Spuren mit grüner, beim Kochen verschwindender Farbe aufnimmt. Weingeist und Aether lösen die Masse völlig mit ähnlicher Farbe wie Blattgrün. Vitriolöl löst sie mit anfangs grüner, dann gelber Farbe, aus der Lösung fällt Wasser gelbe Flocken. Eisessig löst beim Erhitzen nur Spuren der grünen Masse, die Lösung in Salzsäure ist grün und wird dann gelb. PFAUNDLER (*Ann. Pharm.* 115, 44).

Verbindungen. *Mit Wasser.* A. *Krystallisirtes Quercetin.* Siehe oben.

B. *Wässrige Lösung.* — Löst sich kaum in kaltem und wenig in kochendem Wasser mit gelblicher Farbe.

Mit Salzsäure S. oben.

Löst sich leicht in *alkalischen* Flüssigkeiten mit goldgelber Farbe, durch Säuren in Flocken fällbar. Die Lösung in Ammoniak dunkelt an der Luft. RIGAUD. ZWENGER u. DRONKE.

Weingeistiges Quercetin fällt *Bleizuckerlösung* ziegelroth, BOLLEY, der Niederschlag wird beim Auswaschen mit Weingeist zersetzt. ZWENGER u. DRONKE.

Einfach-Chloreisen verändert die kalte wässrige Lösung kaum und färbt die weingeistige braunroth. ZWENGER u. DRONKE. — Mit *salzsaurem Eisenoxyd* s. oben.

Quercetin löst sich in warmer *Essigsäure*, beim Erkalten fast ganz niederfallend. RIGAUD. — Löst sich leicht selbst in sehr verdünntem *Weingeist*, viel weniger in *Aether*. RIGAUD. ZWENGER u. DRONKE. Löst sich in 18,2 Th. kochendem, 229,2 Th. kaltem absolutem Weingeist. STEIN. Quercetin färbt Leinwand rein und lebhaft gelb. RIGAUD.

2. Alphaquercetin.

$$C^{58}H^{20}O^{24} = C^{34}H^{10}O^{14},2C^{12}H^{5}O^{5}?$$

HLASIWETZ. *Ann. Pharm.* 112, 102.

Wird Quercetin behufs Darstellung von Quercetinsäure mit Aetzkali zerlegt, so scheidet die in Wasser gelöste Schmelze nach dem Neutralisiren mit Salzsäure grüngelbe Flocken aus. Diese nach dem Auswaschen mit viel kochendem Wasser übergossen, lösen sich unter Zurücklassung von Quercetin, worauf aus dem Filtrat beim Stehen und Einengen Alphaquercetin in lockeren glänzenden, grünlichgelben Schuppen anschiesst.

	Bei 100°.		HLASIWETZ. Mittel.
58 C	348	62,14	62,32
20 H	20	3,57	4,17
24 O	192	34,29	33,51
$C^{58}H^{20}O^{24}$	560	100,00	100,00

Vielleicht einerlei mit Luteolin (VII, 499). HLASIWETZ.

Wird durch *Kalilauge* wie gemeines Quercetin, aber langsamer zersetzt. Wohl so: $C^{58}H^{20}O^{24} + 4HO = C^{34}H^{12}O^{16} + 2C^{12}H^{6}O^{6}$. — Färbt sich in *alkalischer* Lösung der *Luft* ausgesetzt schön grün, nicht braun wie gemeines Quercetin. — Reducirt wässrige *Silbersalze*.

Löst sich kaum in kaltem, vollständig in kochendem *Wasser*. — Färbt in Weingeist gelöst *Anderthalb-Chloreisen* schmutzig dunkelgrün. — Wird durch *Kohle* aus seinen Lösungen gefällt.

Quercetinamid.

SCHÜTZENBERGER u. PARAF. *Mulhous. Soc. Bull.* 1861, 507; *Krit. Zeitsch.* 5, 41.

Bildung u. *Darstellung*. Quercetin wird bei monatelangem Stehen seiner Lösung in wässrigem Ammoniak bei Luftabschluss zum Theil in Quercetinamid verwandelt. Dieselbe Umwandlung erfolgt rascher und vollständig in 12 Stunden, wenn man die Lösung im zugeschmolzenen Rohr auf 145 bis 150° erhitzt, wobei sie gelbbraun wird und viel Quercetinamid absetzt. Man schüttet den Inhalt des Rohrs in ein mit Kohlensäure gefülltes Gefäss, treibt das überschüssige Ammoniak durch Erhitzen und Durchleiten von Kohlensäure aus, löst den Rückstand in Salzsäure, filtrirt von einem ungelöst gebliebenen Zersetzungsproduct des Quercetinamids ab und neutralisirt das Filtrat mit Ammoniak. Der gelbbraune Niederschlag wird bei möglichstem Luftabschluss durch Decanthiren mit kochendem Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet. Es gelingt nicht ganz die Beimengung des durch die Luft erzeugten Zersetzungsproducts zu vermeiden.

Eigenschaften. Amorphe dunkelbraune Masse. Hält bei 130° 52,05 Proc. C, 4,36 H oder 51,61 Proc. C, 4,70 H und 9,71 N. Ist nach SCHÜTZENBERGER u. PARAF durch Vereinigung von Quercetin und Ammoniak, ohne Austritt von Wasser entstanden, also entweder $C^{34}H^{9}O^{11},2NH^{3}$, oder $C^{36}H^{10}O^{12},2NH^{3}$, oder endlich $C^{46}H^{16}O^{20},4NH^{3}$, je nach der Formel, die dem Quercetin zukommt. Alle diese Formeln verlangen mehr H, als (wegen einiger Veränderung des Quercetinamids) gefunden wurde.

Zersetzungen. Schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech und lässt beim Verbrennen viel Kohle. — Schwärzt sich sehr rasch an der Luft, besonders in ammoniakalischer Lösung und wird in einigen Stunden in ein in Salzsäure, Alkalien und Weingeist unlösliches Product verwandelt, welches 47,69 Proc. C, 2,94 H, 10,23 N und 39,14 O hält.

Löst sich wenig in *Wasser*. — Löst sich in *Salzsäure*, durch Ammoniak fällbar, überschüssiges *Ammoniak* löst den Niederschlag wieder auf. Die salzsaure Lösung ist wenig veränderlich. — Löst sich in *Weingeist* und *Aether*.

c. Mit Phloroglucin und Zucker (Glucoside des Quercetins).

1. Quercitrin.

CHEVREUL. *J. Chim. méd.* 6, 157.
BRANDT. *Br. Arch.* 21, 25.
BOLLEY. *Ann. Pharm.* 37, 101. — *Ann. Pharm.* 62, 136.
RIGAUD. *Ann. Pharm.* 90, 283; Ausz. *Pharm. Centr.* 1854, 729; *J. pr. Chem.* 63, 94; *N. Ann. Chim. Phys.* 42, 244; *Chem. Gaz.* 1854, 428; *Lieb. Kopp* 1854, 615; Vorl. Anzeige: *Ann. Pharm.* 88, 136; *J. pr. Chem.* 61, 448.
HLASIWETZ. *Wien. Acad. Ber.* 17, 375; *Ann. Pharm.* 96, 123; *J. pr. Chem.* 67, 97; *Chem. Centr.* 1856, 57; *Lieb. Kopp* 1855, 698. — *Wien. Acad. Ber.* 36, 401; *Ann. Pharm.* 112, 96; *J. pr. Chem.* 78, 257; Ausz. *Chem. Centr.* 1860, 132; *Chim. pure* 2, 139; *Lieb. Kopp* 1859, 524.
ROCHLEDER. *Wien. Acad. Ber.* 33, 565; *J. pr. Chem.* 77, 34; *Chem. Centr.* 1859, 166; *Lieb. Kopp* 1859, 522.
STEIN. *Dresdener polyt. Schulprogr.* April 1862; *J. pr. Chem.* 85, 351; *Chem. Centr.* 1862, 369; *Chim. pure* 5, 108. — *J. pr. Chem.* 88, 280; *Krit. Zeitschr.* 6, 260.
ZWENGER u. DRONKE. *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 266; *Lieb. Kopp* 1861, 762.

Quercitrinsäure. BOLLEY. *Quercimelin*. STEIN. — Von BOLLEY zuerst untersucht. — Findet sich in der Rinde von *Quercus tinctoria*. Wurde früher für einerlei mit Rutin (VII, 1402) gehalten, was STEIN, ZWENGER u. DRONKE widerlegten. — PREISSERS unrichtige Angaben über Quercitrin wurden von BOLLEY widerlegt.

Auch nach Aussonderung des Rutins, Robinins, des Queraescitrins und der VII, 1399 genannten Stoffe, deren Einerleiheit mit Quercitrin zweifelhaft ist, zeigen die als Quercitrin beschriebenen Körper noch Verschiedenheiten, indem das von HLASIWETZ Untersuchte bei seiner Zerlegung mit Säuren auf 1 At. Quercetin ($C^{46}H^{16}O^{20}$) 1 At. Zucker, das von RIGAUD Untersuchte 2 At. Zucker lieferte. Als drittes Glied dieser Reihe wäre das Queraescitrin ROCHLEDER's zu betrachten, welches auf dieselbe Menge Quercetin 3 At. Zucker ergab. Die hierdurch gebotene Trennung von HLASIWETZ' und RIGAUD's Quercitrin ist zur Zeit nicht ausführbar, da es vielfach zweifelhaft bleibt, auf welches beider sich die übrigen Angaben beziehen. Ferner erhielt HLASIWETZ *(Briefl. Mitth.)* aus Quercitronrinde einen dem Quercitrin gleichenden Körper, welcher bei seiner Zerlegung statt des Quercitrinzuckers Isodulcit, $C^{12}H^{14}O^{12}$, in grossen, dem Kandiszucker ähnlichen Krystallen lieferte, was also in der Quercitronrinde die Existenz einer Quercetinverbindung anzeigt, welche sich zum Quercitrin wie dieses zu Rutin und Robinin verhält.

Morindin (VII, 1120) könnte nach STEIN mit Quercitrin einerlei sein. Ebenso Rhamnin (VII, 1013) und Thujin (VII, 1171) nach HLASIWETZ, was BOLLEY bezweifelt.

Darstellung. Aus der Quercitronrinde des Handels. 1. Man kocht die Rinde mit Wasser aus, stellt diesen ersten Absud zum Erkalten hin und sammelt das sich ausscheidende unreine Quercitrin. Es wird mit wenig Weingeist von 35° B. zum Brei zerrieben, im Wasserbade erhitzt, auf Leinen gesammelt und gepresst, wodurch hauptsächlich Verunreinigungen gelöst werden. Man löst den Rückstand in mehr kochendem Weingeist, filtrirt heiss und versetzt mit kochendem Wasser bis zur Trübung, so dass sich das meiste Quercitrin noch vor völligem Erkalten abscheidet. Es wird gesammelt, gepresst und durch nochmalige gleiche Behandlung gereinigt. ROCHLEDER. Das in der Rinde gebliebene Quercitrin gewinnt man als Quercetin, indem man den 2. Absud kalt mit Salzsäure versetzt, filtrirt und zum Sieden erhitzt, wo sich das Quercetin ausscheidet. Es ist heiss abzufiltriren, da sich später nur noch wenig und unreines absetzt. ROCHLEDER. — 2. Man zieht das Rindenpulver im Verdrängungsapparate mit 6 Th. Weingeist von 0,84 spec. Gew. aus, bis dieser hellweinfarben abfliesst, fällt aus der Tinctur den Gerbstoff mit gewaschener Ochsenblase oder Hausenblaselösung, filtrirt und destillirt den Weingeist nach Zusatz von Wasser ab, wo sich anfangs braune Harztropfen abscheiden, dann Quercitrin anschiesst. Man sammelt es nach nicht zu langem Stehen der Flüssigkeit, spült mit kaltem Wasser ab, löst in absolutem Weingeist und verdunstet das Filtrat nach Zusatz von Wasser zum Krystallisiren. BOLLEY. RIGAUD. — 3. Man zieht die zerkleinerte Rinde mit kochendem Weingeist aus, destillirt den Weingeist ab, versetzt den noch warmen Rückstand mit etwas Essigsäure, dann mit Bleizucker, filtrirt, befreit das Filtrat mit Hydrothion von Blei, verdunstet und reinigt das beim Erkalten angeschossene Quercitrin durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist. ZWENGER u. DRONKE. Hier befürchtet STEIN Zersetzung durch die freie Essigsäure.

Eigenschaften. Das *wasserhaltige* Quercitrin bildet schwefel- bis chromgelbe, mikroskopische, theils rectanguläre, theils rhombische Tafeln, deren 2 stumpfere Seitenkanten abgestumpft sind. BOLLEY. RIGAUD. Die Tafeln sind dicker, härter und dunkler gelb als die des Rutins. STEIN. Zerrieben blass citronengelb. BOLLEY. Die Krystalle

zeigen nach STEIN, nicht nach RIGAUD im polarisirten Lichte schöne Farbenerscheinungen. Neutral. ZWENGER u. DRONKE. Geruchlos. Geschmacklos, schmeckt in Lösung schwach, ZWENGER u. DRONKE, in heiss bereiteter wässriger Lösung deutlich bitter, in weingeistiger stärker als Rutin. STEIN. Luftbeständig. — Schmilzt nach dem Entwässern bei 168° zum dunkelgelben Harz, welches beim Erkalten amorph erstarrt. ZWENGER u. DRONKE.

Das lufttrockne Quercitrin, $C^{38}H^{18}O^{20}$ + 6 Aq., verliert bei 100° im Mittel 5,74 Proc. Wasser (3 At. = 5,86 Proc. HO), dann, wenn es anhaltend auf 165° erhitzt wird, noch mehr, im Ganzen 11,81 Proc. des lufttrocknen Quercitrins = 6 At. betragend (Rechn. = 11,78 Proc. HO). ZWENGER u. DRONKE. Dagegen ist nach HLASIWETZ demjenigen wasserfreien Quercitrin, welches auf 1 At. Quercetin 1 At. Zucker hält, die Formel $C^{58}H^{30}O^{34}$, demjenigen mit 2 At. Zucker die Formel $C^{70}H^{36}O^{40}$ zu ertheilen, gewässertes Quercitrin ist $C^{58}H^{30}O^{34}$ + HO oder $C^{70}H^{36}O^{40}$ + 2HO.

Berechnungen.

Nach ZWENGER u. DRONKE.				Nach HLASIWETZ.				Nach HLASIWETZ.			
I. Gewässert.		II. Wasserfrei.		III. Gewässert		IV. Wasserfrei.		V. Gewässert.		VI. Wasserfrei.	
38 C	52,65	38 C	56,15	58 C	52,80	58 C	53,53	70 C	52,89	70 C	54,12
21 H	4,84	18 H	4,43	31 H	4,70	30 H	4,61	38 H	4,79	36 H	4,64
23 O	42,51	20 O	39,42	35 O	42,50	34 O	41,86	42 O	42,32	40 O	41,24
$C^{38}H^{18}O^{20}$ + 3Aq		$C^{38}H^{18}O^{20}$		$C^{58}H^{30}O^{34}$ + Aq		$C^{58}H^{30}O^{34}$		$C^{70}H^{36}O^{40}$ + 2Aq		$C^{70}H^{36}O^{40}$	

Analysen in Mittelzahlen.

	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.
	BOLLEY.	HLASIW.	ZWENG. u. DR.	RIGAUD.	HLASIWETZ.	STEIN.	ZWENG. u. DR.
	Bei 100°.	Bei 100°.	Bei 100°.	Nahe b. Schmelzp.			Bei 165°.
C	52,48	52,50	52,39	53,56	54,05	55,75	56,03
H	4,95	5,04	4,91	5,06	5,15	5,19	4,57
O	42,57	42,46	42,60	41,38	40,80	39,06	39,40
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

BOLLEY gab den kryst. Quercitrin die Formel $C^{16}H^{9}O^{10}$, welche RIGAUD in $C^{36}H^{20}O^{21}$ umänderte. GERHARDT (*Traité* 4, 331), welcher Phlorizin und Quercitrin für homolog hielt, stellte für BOLLEY's Quercitrin die Formel $C^{36}H^{18}O^{20}$ + 2HO auf, RIGAUD's halte 1 At. HO weniger. Dagegen nimmt STEIN im Quercitrin gleiche At. H u. O an und gelangt zu der Formel $C^{18}H^{10}O^{10}$. Vergl. das Nähere beim Rutin. (VII, 1402).

Zersetzungen. 1. Liefert bei der *trocknen Destillation* brenzliche Producte mit gelblichen Krystallen von Quercetin und lässt lockere schwer verbrennliche Kohle. ZWENGER u. DRONKE. Das sublimirende Quercetin wurde früher für unverändertes Quercitrin gehalten. — Krystallisirtes Quercitrin erweichte ein Mal bei 160 bis 190°, zuletzt Blasen bildend, ein anderes Mal wurde es bei 150 bis 180° dunkler, erweichte bei 190—195°, schmolz gegen 200° mit Blasenbildung und Caramelgeruch; die geschmolzene Masse ging beim Uebergiessen mit wenig kochendem Wasser ohne sich zu lösen in amorphes Quercetin über. STEIN. — 2. Quercitrinlösungen färben sich an der

Luft braunroth. BOLLEY. — 3. Entwickelt mit conc. *Salpetersäure* sogleich heftig Salpetergas und Kohlensäure und bildet eine klare rothbraune Lösung, die Oxalsäure hält. RIGAUD. Neben viel Oxalsäure entsteht [keine, STENHOUSE, *Ann. Pharm.* 98, 179] eine Spur Pikrinsäure. ZWENGER u. DRONKE. Verdünnte Salpetersäure bewirkt beim Erwärmen zuerst die Spaltung wie andere Säuren, dann Zersetzung. RIGAUD. — 4. Bildet beim Erhitzen mit *Braunstein* und Schwefelsäure, BOLLEY, mit *chromsaurem Kali* und Schwefelsäure, RIGAUD, Ameisensäure. — 5. Der durch *salpetersaures Silberoxyd* in Quercitrinlösung erzeugte dunkelbraune Niederschlag wird bald zu Metall reducirt. BOLLEY. Quercitrin reducirt salpetersaures Silberoxyd und *Dreifach-Chlorgold* rasch in der Kälte, *Kupferoxydkali* erst nach anhaltendem Kochen oder längerem Stehen schwach. ZWENGER u. DRONKE. — 6. Bildet mit *Vitriolöl* eine Lösung, die bald dunkel und schwarz wird. RIGAUD.

7. Wird durch Kochen mit verdünnten *Mineralsäuren* in sich ausscheidendes Quercetin und in Zucker zerlegt. RIGAUD. Die Spaltung wird auch durch Kochen mit Alaunlösung, nicht aber durch längeres Erhitzen mit Essigsäure bewirkt. RIGAUD. Vergl. das Verhalten von Essigs. zu Rutin bei diesem. Emulsin bewirkt keine Zerlegung. ZWENGER u. DRONKE. Wendet man conc. Salzsäure an, so erscheint das ausgeschiedene Quercetin orangeroth oder braungelb gefärbt. RIGAUD.

Aus 100 Th. Quercitrin werden im Mittel 44,35 Th. Zucker und 61,44 Th. Quercetin erhalten. RIGAUD. STEIN erhielt 62,9 Th. Quercetin, dieses sowie das Quercitrin bei 110° getrocknet. Hiermit stimmt die Formel von ZWENGER u. DRONKE $C^{38}H^{18}O^{20} + 4HO = C^{26}H^{10}O^{12} + C^{12}H^{12}O^{12}$ (Rechn. 60,50 Proc. Quercetin, 41,57 Proc. Zucker) sowohl, wie auch die von HLASIWETZ $C^{70}H^{36}O^{40} + 4HO = C^{46}H^{16}O^{20} + 2C^{12}H^{12}O^{12}$ (Rechn. 58,06 Querc., 45,34 Zucker) annähernd überein. — Dagegen lieferte das zu HLASIWETZ Versuchen dienende Quercitrin im Mittel 27,87 Proc. Zucker, wie die Formel $C^{58}H^{30}O^{34} = C^{46}H^{16}O^{20} + C^{12}H^{12}O^{12} + 2HO$ verlangt (Rechn. 27,4 Proc. Zucker).

8. Löst sich beim Erwärmen mit ungenügender Menge *Barytwasser* theilweis zur grünbraunen Flüssigkeit, die beim Verdunsten spröden durchsichtigen Syrup von Caramelgeruch lässt. BOLLEY.

Verbindungen. *Mit Wasser.* Gewässertes Quercitrin s. oben. — Geschmolzenes Quercitrin nimmt Wasser beim Uebergiessen auf. — Löst sich kaum in kaltem, in 425 Th. kochendem Wasser. RIGAUD. Löst sich in 2485 Th. kaltem, 143,3 Th. kochendem Wasser. STEIN. Die strohgelbe Lösung wird durch Säuren farblos. ZWENGER u. DRONKE.

Löst sich sehr leicht in verdünntem wässrigem *Ammoniak* und in *Natronlauge*, die ammoniakalische Lösung wird an der Luft dunkler, zuletzt dunkelbraun. RIGAUD. Aus der neutralen Lösung in *Barytwasser* fällt Kohlensäure keinen Baryt. BOLLEY.

Wird durch *Bleizucker* und *Bleiessig* ziemlich vollständig gefällt, der Niederschlag löst sich leicht in Essigsäure. ZWENGER u. DRONKE. Die Lösung in absolutem Weingeist färbt sich mit einem Tropfen Bleizuckerlösung hoch orange. STEIN. — Heisser weingeistiger Bleizucker fällt aus weingeistigem Quercitrin schön gelben Niederschlag, der nach wiederholtem Auskochen mit Wasser bis 37 Proc. Bleioxyd, 33,04 Proc. C, 3,11 H und 26,85 O bei 100° im Mittel hält. BOLLEY.

Wässriges oder weingeistiges Quercitrin färbt sich mit *salzsaurem Eisenoxyd* dunkelgrün, auch noch bei 4000- bis 5000-facher Verdünnung. RIGAUD. — *Einfach-Chloreisen* färbt Quercitrin anfangs nicht, beim Stehen an der Luft oder Schütteln grünlich. ZWENGER u. DRONKE.

Löst sich in warmer *Essigsäure.* RIGAUD. Löst sich in 4 bis 5 Th. *Weingeist,* durch Wasser fällbar, die Lösung lässt beim Verdunsten ein dickes Extract und liefert erst auf Zusatz von Wasser Krystalle. RIGAUD. Löst sich in 3,9 Th. kochendem, in 23,3 Th. kaltem, absolutem Weingeist. STEIN. — Löst sich wenig in *Aether.* RIGAUD.

2. Queraescitrin.

ROCHLEDER. *Ann. Pharm.* 112, 112.

Aus den Blättern der Rosskastanie wurden statt des Quercitrins schön gelbe, mohnsamengrosse Krystallkörner erhalten, durch Salzsäure unter Bildung von Quercetin und 56,3 Proc. Zucker spaltbar. Diese halten im Mittel 52,45 Proc. C, 5,05 H, der Formel $C^{82}H^{46}O^{50}$ (Rechnung 52,45 Proc. C, 4,90 H) entsprechend. Ihre Zersetzung mit Salzsäure ist durch die Formel $C^{82}H^{46}O^{50} + 6HO = C^{46}H^{16}O^{20} + 3C^{12}H^{12}O^{12}$ ausdrückbar (Rechn. 75,5 Proc. Zucker). ROCHLEDER.

3. Rutin.

WEISS. *Pharm. Centr.* 1842, 903.
BORNTRÄGER. *Ann. Pharm.* 53, 385.
ROCHLEDER u. HLASIWETZ. *Wien. Acad. Ber.* 7, 817; *Ann. Pharm.* 82, 197; *J. pr. Chem.* 56, 96; Ausz. *Pharm. Centr.* 1852, 369; *Chem. Gaz.* 1852, 254; *Lieb. Kopp* 1851, 561.
W. STEIN. *J. pr. Chem.* 58, 399; *Pharm. Centr.* 1853, 193; *Chem. Gaz.* 1853, 221; *Lieb. Kopp* 1853, 535. — *Dresdener polyt. Schulprogramm, April* 1862; *J. pr. Chem.* 85, 351; *Chem. Centr.* 1862, 369; *Chim. pure* 5, 108. — *J. pr. Chem.* 88, 280; *Krit. Zeitsch.* 6, 250.
HLASIWETZ. *Wien. Acad. Ber.* 17, 375; *Ann. Pharm.* 96, 123; *J. pr. Chem.* 67, 97; *Chem. Centr.* 1856, 57; *Lieb. Kopp* 1855, 698. — *Chem. Centr.* 1862, 449.
ZWENGER u. DRONKE. *Ann. Pharm.* 123, 145; *Chem. Centr.* 1862, 766.

Rutinsäure. BORNTRÄGER. *Phytomelin*, *Melin* oder *Pflanzengelb.* STEIN. Wurde früher für einerlei mit Quercitrin gehalten, eine Annahme deren Unrichtigkeit STEIN, ZWENGER u. DRONKE nachwiesen.

Vorkommen. In der Gartenraute (*Ruta graveolens*). WEISS. BORNTRÄGER. In den Cappern, den Blüthenknospen von *Capparis spinosa.* ROCHLEDER u. HLASIWETZ. ZWENGER u. DRONKE. In der sogen. Waifa, den unentwickelten Blüthenknospen von *Sophora japonica.* STEIN. TH. MARTIUS (*N. Jahrb. Pharm.* 1, 241). Siehe auch VII, 1394.

Nach STEIN ist das Safflorgelb (VII, 1134) unkrystallisirbares Rutin, wie auch die Farbstoffe des Stroh's, von *Aethalium*, *Hippophaë*, *Polygonum Fagopyrum* mit Rutin übereinkommen. Vergl. unten.

Darstellung. 1. *Aus der Gartenraute.* Man kocht die getrocknete und zerschnittene Pflanze ½ Stunde mit gewöhnlichem Essig, presst aus und lässt die Flüssigkeit mehrere Wochen oder so lange stehen, als sich noch unreines Rutin absetzt. Es wird mit kaltem Wasser

gewaschen, mit 4 Th. Essigsäure und 16 Th. Wasser zum Sieden erhitzt, filtrirt und mehrere Tage der Krystallisation überlassen. Man wäscht das so und bei theilweisem Verdunsten der Mutterlauge Erhaltene, löst es in 6 Th. kochendem Weingeist, behandelt mit Thierkohle und destillirt nach Zusatz von $^1/_8$ Wasser den Weingeist ab. Aus dem Rückstand krystallisirt das Rutin nach mehreren Tagen und um sò leichter, je weniger stark man erhitzte. BORNTRÄGER. WEISS. Ein grünes Harz ist schwierig durch Umkrystallisiren, leichter dadurch zu entfernen, dass man die weingeistige Lösung mit Essigsäure ansäuert, filtrirt und mit Bleizucker ausfällt. Aus dem mit Hydrothion vom Blei befreiten Filtrat wird durch Verdunsten und Umkrystallisiren aus kochendem Wasser das Rutin gewonnen. So hält es noch einen dem Cumarin ähnlichen Körper, welcher durch wiederholtes Auskochen mit Aether, wiewohl höchst schwierig zu entfernen ist. ZWENGER u. DRONKE.

2. *Aus den eingemachten Cappern des Handels.* Man lässt dieselben mit Wasser übergossen einige Stunden stehen, giesst das Wasser ab, drückt die Cappern aus und verfährt so noch 2 Mal, um Kochsalz und Essig zu entfernen. Der aus den gewaschenen Cappern durch 2-maliges Auskochen mit nicht zu viel Wasser erhaltene Absud scheidet bei 24-stündigem Stehen viel gelbweisse Flocken aus, die man sammelt, trocknet und in kochendem Weingeist löst, wobei eine Gallerte ungelöst bleibt. Man vermischt die weingeistige Lösung mit Wasser, destillirt den Weingeist ab und lässt erkalten, wo sie durch Auskrystallisiren von Rutin zum Brei erstarrt. Reinigung durch Auspressen und wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Wasser. ROCHLEDER u. HLASIWETZ. ZWENGER u. DRONKE versetzen die Lösung in heissem Wasser mit einigen Tropfen Bleizucker (zu viel würde Rutin-Bleioxyd fällen) und gewinnen das Rutin aus dem mit Hydrothion von Blei befreiten Filtrat.

3. *Aus der Waifa.* Man kocht die grob gestossene Waifa wiederholt mit Weingeist von 80 Proc. aus und destillirt den meisten Weingeist ab, wo der Rückstand zum Brei von unreinem Rutin erstarrt, 11 Proc. der angewandten Waifa betragend. Dieses wird wiederholt aus kochendem Wasser umkrystallisirt und mit kaltem gewaschen. STEIN. Aehnlich verfährt auch TH. MARTIUS (*N. Br. Arch.* 110, 231). Man versetzt zur Reinigung die kochende weingeistige Lösung mit Bleioxydhydrat, so lange es sich noch bräunlich färbt, filtrirt und fällt aus dem Filtrat das Rutin durch mehr Bleioxydhydrat. Der letztere, rein gelbe Niederschlag wird durch Hydrothion-Weingeist zerlegt, worauf man das vom Schwefelblei befreite Filtrat nach Wasserzusatz zur Krystallisation verdunstet. STEIN.

Erst durch Trocknen bei 150 bis 160° wird das krystallisirte Rutin (vergl. dessen Eigensch. unten) wasserfrei erhalten. ZWENGER u. DRONKE.

	Wasserfrei.		ZWENGER u. DRONKE.
50 C	300	52,81	52,66
28 H	28	4,92	5,02
30 O	240	42,27	42,32
$C^{50}H^{28}O^{30}$	568	100,00	100,00

Aus Essigsäure krystallisirtes Rutin hielt ein Mal 53,70 Proc. C, 4,90 H, STEIN; später nimmt STEIN an, dieses Rutin sei quercetinhaltig gewesen.

Für das bei 100° getrocknete Rutin gab BORNTRÄGER die Formel $C^{12}H^{8}O^{8}$, welche auch ROCHLEDER u. HLASIWETZ und STEIN früher annahmen. Gegenwärtig nimmt Letzterer noch gleiche Atome Wasserstoff und Sauerstoff im Rutin sowohl, wie im Quercitrin an, aber giebt ersterem die Formel $C^{18}H^{12}O^{12}$ oder $C^{36}H^{24}O^{24}$, letzterem die $C^{18}H^{10}O^{10}$. Da Quercetin, $C^{20}H^{7}O^{9}$ nach STEIN, mehr als 1 At. Sauerstoff für je 1 At. Wasserstoff halte, so müsse bei der Spaltung der Rutin's (und Quercitrin's) ausser Zucker und Quercetin ein 3. sauerstoffreicheres Product auftreten, welches Ameisensäure sei. Auch sei die Beziehung zwischen Quercetin und Rutin nicht durch Rutin + Wasser = Quercetin und Zucker, sondern durch Quercetin + Wasser = Rutin + Ameisensäure auszudrücken. — Vergl. über die Formeln des Rutins, Quercitrins ectr. auch LUDWIG (*N. Br. Arch.* 112, 97).

Zersetzungen. 1. Bei 160° entwässertes Rutin sintert bei 190° zusammen, schmilzt dann zur gelben zähen Flüssigkeit, die beim Erkalten amorph erstarrt und Wasser beim Uebergiessen bindet, bei stärkerem Erhitzen verkohlt es mit Caramelgeruch und liefert quercetinhaltiges Destillat. ZWENGER u. DRONKE. Bei 180° geschmolzenes erstarrt beim Erkalten zur zähen gelben Flüssigkeit und zum Theil krystallisch, bei 220° wird ein gelbes Sublimat erhalten. BORNTRÄGER. Kryst. Rutin färbt sich im Vitriolölbade bei 100°, schmilzt bei 120° unter Blasenwerfen, geräth bei 200° ins Kochen und lässt bei 290° unter Zersetzung Destillationsproducte übergehen. Das bei 200° des Oelbades entweichende Wasser hält Ameisensäure; die Lösung der geschmolzenen Masse in wenig kochendem Wasser scheidet beim Stehen amorphes Quercetin ab. STEIN. — 2. *Salpetersäure* erzeugt beim Kochen besonders Oxalsäure, ZWENGER u. DRONKE, sie erzeugt Pikrinsäure mit einer Spur Oxalsäure. STEIN. Kalte Salpetersäure färbt Rutin gelb, dann schnell olivenfarben, endlich rothbraun, STEIN, heisse löst es unter Gasentwicklung und Zerstörung mit rother Farbe. ROCHLEDER u. HLASIWETZ. — 3. Bildet mit Vitriolöl braungelbe, (olivengrüne, ROCHL. u. HLAS.), dann braunrothe Lösung ohne Freiwerden von schwefliger Säure; Wasser scheidet nach 1 Stunde olivengrüne Flocken, nach 12 Stunden violetten Niederschlag aus, während die überstehende braungelbe Flüssigkeit beim Verdunsten nach Entfernung der Schwefelsäure leicht lösliche Krystalle liefert. Der violette Niederschlag ist schwefelfrei, in Ammoniak mit gelblicher Farbe und in Weingeist löslich. STEIN.

4. Wird durch Kochen mit *verdünnten Mineralsäuren* in Zucker, STEIN, und Quercetin, HLASIWETZ, zerlegt. Die Spaltung erfolgt besonders rasch in weingeistiger Lösung, sie wird auch durch Ameisensäure, besonders bei 110° bewirkt. Löst man Rutin in kochender Essigsäure von 60 Proc., so zeigt sich der Kohlegehalt des wieder herauskrystallisirten (bei 120° getrocknet) auf 51,8 bis 52 Proc. erhöht, auch reducirt es jetzt Kupferlösung und ist also theilweis in Quercetin verwandelt. STEIN. — Die Spaltung wird durch Emulsin nicht bewirkt. ZWENGER u. DRONKE. — Aus 100 Th. bei 100° getr. Rutin werden 39,24 bis 43,25 Th. (Mittel 41,9 Th.) Quercetin erhalten, der Gleichung $C^{58}H^{38}O^{30} + 6HO = C^{34}H^{10}O^{12} + 2C^{12}H^{12}O^{12}$ (Rechnung 43,37 Proc. Quercetin) entsprechend. ZWENGER u. DRONKE. HLASIWETZ (*Wien. Acad. Ber.* 17, 400) erhielt 58,03 Proc. Quercetin und 44,5 Proc. Zucker, STEIN früher bei Gegenwart von Weingeist 53,3 bis 60,9 Proc. Quercetin, wobei aber die Spaltung schon zu weit gegangen und das gebildete Quercetin weiter verändert war, auch bildeten sich dabei braune Producte, Ameisensäure und Kohlensäure. Später zerlegte STEIN Rutin im zugeschmolzenen Rohr mit verdünnter Schwefelsäure und erhielt im Mittel von 11 Versuchen 47,5 Proc. Quercetin, welches

durch Ulmin braungefärbt und noch unrein war, aber denselben Kohlegehalt (59,57 Proc.) wie reines zeigte, also kein Rutin mehr enthielt.

Der *Rutinzucker* wird nach Entfernung des Quercetins und der Schwefelsäure durch Abdampfen, Lösen in Weingeist und Fällen mit Aether als fast farbloser Syrup, aber durchaus nicht krystallisirt erhalten. Er besitzt kein Drehungsvermögen für den polarisirten Lichtstrahl, reducirt Kupferoxydkali in der Kälte, liefert mit kochender Salpetersäure Oxalsäure ohne Pikrinsäure und ist nicht gährungsfähig. ZWENGER u. DRONKE. STEIN erhielt den Zucker unrein, braungefärbt.

5. Die leicht erfolgende Lösung in wässrigen *Alkalien* oder *alkalischen Erden*, besonders die in *Ammoniak* färbt sich an der Luft durch Sauerstoffaufnahme dunkelbraun. BORNTRÄGER, ROCHLEDER u. HLASIWETZ. Barytwasser bildet bei längerem Kochen mit Rutin eine braune Lösung, die nach Entfernung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure zur Trockne verdunstet einen braunen Rückstand lässt mit 32,4 Proc. C, 3,24 H, 31,96 BaO. STEIN. — 6. In Wasser oder Weingeist gelöstes Rutin bildet mit *Natriumamalgam* Paracarthamin (VII, 1396). STEIN. — 7. Rutin reducirt *Kupferoxydkali* nicht, bei anhaltendem Kochen werden zuweilen wenig gelbe Flocken ausgeschieden, die frei von Kupferoxydul sind. ZWENGER u. DRONKE. — 8. Es bildet mit Wasser und *Silberoxyd* eine dunkelrothe Flüssigkeit, die beim Verdunsten amorphen braunen Rückstand lässt, 49,58 Proc. C, 4,51 H und 45,91 O haltend. STEIN. Aus *salpetersaurem Silberoxyd* und aus *Dreifach-Chlorgold* scheidet Rutin schon in der Kälte die Metalle.

Verbindungen. Mit Wasser. — A. *Vierfach-gewässertes Rutin.* — Das bei 100° getrocknete Rutin hält 4 At. Wasser (Rechnung = 5,96 Proc., gefunden 5,63 und 5,92 Proc.), die bei 150 bis 160° fortgehen. ZWENGER u. DRONKE.

			BORNTRÄGER.	STEIN.		ROCHLEDER u. HLASIWETZ.	ZWENGER u. DRONKE.	
Bei 100°.			Mittel.	Mittel. Früher.	Später.		Mittel.	
				a.			a.	b.
50 C	300	49,66	50,31	50,85	50,06	50,15	49,57	49,44
32 H	32	5,29	5,55	5,55	5,65	5,70	5,42	5,52
34 O	272	45,05	44,14	43,60	44,29	44,15	45,01	45,04
$C^{50}H^{28}O^{30},4HO$	604	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

a aus Cappern, b aus Raute.

B. *Fünffach-gewässertes? Krystallisirtes Rutin.* — Lufttrocknes Rutin hält 1,61 bis 2,12 Proc. Wasser mehr als A und verliert dasselbe bei 100° (1 At. = 1,47 Proc. HO). ZWENGER u. DRONKE. Es verliert nach STEIN bei 100° 6,63 Proc. Wasser und zeigt dann die unter a angeführte Zusammensetzung, nach BORNTRÄGER geht auch bei 180° kein Wasser fort.

Krystallisirtes Rutin bildet hellgelbe, schwach seidenglänzende feine Nadeln. ZWENGER u. DRONKE. Die Nadeln sind rein blassgelb, sehr dünn, weich und zeigen im polarisirten Licht keine Farbenerscheinungen. STEIN. Sie werden aus Wasser weiss mit einem Stich ins Schwefelgelbe, aus Weingeist blass schwefelgelb erhalten. ROCHLEDER u. HLASIWETZ. Unreines Rutin ist grüngelb. Geruchlos. Geschmacklos im trocknen Zustande, BORNTRÄGER, und in wässriger Lösung, in weingeistiger bitter. STEIN. Schmeckt schwach zusammenziehend, später salzig. ZWENGER u. DRONKE.

Neutral, nach früheren Angaben sauer. — Rutin wird an ammoniakhaltiger Luft gelb, ROCHLEDER u. HLASIWETZ, unreines Rutin am Lichte grünlich. STEIN.

c. *Wässrige Lösung.* — Löst sich kaum in kaltem, leicht in kochendem Wasser mit blassgelber Farbe, die durch Säuren verschwindet, und scheidet sich beim Erkalten rasch wieder aus. ZWENGER u. DRONKE. Kryst. Rutin löst sich in 10941 Th. (1094¹/₁₀? Kr.) kaltem, 185 Th. kochendem Wasser. STEIN. Die heiss gesättigte wässrige Lösung (des unreinen Rutins?) setzt erst nach dem Einengen und mehrtägigem Stehen Krystalle ab. BORNTRÄGER..

Färbt sich beim Uebergiessen mit mässig verdünnten *Mineralsäuren* citrongelb und wird durch Wasser wieder heller. ROCHLEDER u. HLASIWETZ. Beim Erhitzen tritt Lösung, dann Zersetzung ein. — Rutin verschluckt *Salzsäuregas.* STEIN.

Löst sich leicht mit rothgelber (goldgelber, STEIN) Farbe in wässrigem *Ammoniak* und bleibt beim Verdunsten ammoniakfrei zurück. BORNTRÄGER. — Löst sich in *reinen* und *kohlensauren Alkalien*, in *Baryt-*, *Strontian-* und *Kalkwasser* mit gelber Farbe ohne krystallisirbare Verbindungen zu erzeugen und wird durch Säuren unverändert gefällt. BORNTRÄGER. Es treibt aus wässrigem kohlensaurem Natron Kohlensäure, aus rothem Blutlaugensalz Blausäure aus. Mit weingeistigem Natron wird eine granatrothe Verbindung erhalten, die sich beim Aufbewahren bräunt und zersetzt. STEIN. — *Kupfersalze* und weingeistiges *Chlorcalcium*, welche in unreinem Rutin Niederschläge erzeugen, fällen reines nicht. ZWENGER u. DRONKE. *Alaun* und *zinnsaures Natron* vermehren die Löslichkeit des Rutins in Wasser. STEIN.

Rutin-Bleioxyd. — Weingeistiges Rutin wird durch einen Tropfen Bleizuckerlösung schön goldgelb gefärbt. STEIN. Wässrige Lösungen werden erst durch überschüssigen Bleizucker gefällt, in weingeistigen Lösungen entsteht der Niederschlag sogleich und hält von 38,8 bis 48,1 Proc. wechselnde Mengen Blei. ZWENGER u. DRONKE. Der durch überschüssigen Bleizucker entstandene Niederschlag hält 61,3 Proc. Bleioxyd, aber ist anfangs orangefarben, später chromgelb, den orangegelben verwandelt weingeistiges Rutin in den chromgelben, welcher nun 36,5 Proc. Bleioxyd hält. STEIN. — Der aus weingeistigem Rutin durch weingeistigen Bleizucker gefällte orangegelbe (chromgelbe, ROCHLEDER u. HLASIWETZ) Niederschlag ist nach dem Waschen frei von Kohlensäure und Essigsäure. BORNTRÄGER.

			BORNTRÄGER.	ROCHL. u. HLASIW.
50 C	300	29,52	30,29	28,72
28 H	28	2,76	2,49	3,09
30 O	240	23,63	20,19	23,57
4 PbO	448	44,09	47,03	44,62
$C^{50}H^{28}O^{30}$,4PbO	1016	100,00	100,00	100,00

Wässriges Rutin wird durch *salzsaures Eisenoxyd* tief dunkelgrün, beim Kochen rothbraun gefärbt. Es färbt sich mit *Einfach-Chloreisen* braunroth, ins Grünliche. ZWENGER u. DRONKE. ROCHLEDER u. HLASIWETZ.

Rutin löst sich reichlich in heisser *Essigsäure* und fällt beim Erkalten nur zum Theil nieder. ROCHLEDER u. HLASIWETZ. —

Löst sich wenig in kaltem absolutem *Weingeist*, leicht in kochendem von 76 Proc. und krystallisirt erst beim Einengen und Zusatz von Wasser. BORNTRÄGER. ROCHLEDER u. HLASIWETZ. Löst sich in 359 Th. kaltem, 14,4 Th. kochendem absolutem Weingeist.

Beim Verdunsten der Lösung zeigt sich der Rückstand bräunlich gefärbt, auch bleibt, wegen einiger Veränderung des Rutins, beim Fällen der weingeistigen Lösung mit Wasser und Verdunsten des Filtrats ein brauner amorpher Rückstand. STEIN.

Löst sich nicht in kochendem *Aether*.

4. Robinin.

ZWENGER u. DRONKE. *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 257; *Lieb. Kopp* 1861, 774.

Vorkommen. In den Blüthen der *Robinia pseudacacia*.

Aus dem wässrigen Absud des Holzes von *Robinia pseudacacia* fällte KÜMMELL (*N. Br. Arch.* 93, 295) durch Bleiessig einen gelben Farbstoff, der aus der Bleiverbindung durch Schwefelsäure geschieden wurde. Die von der überschüssigen Schwefelsäure durch kohlensaures Bleioxyd befreite Flüssigkeit schied beim Einengen Harz und Gerbsäure ab, während der Farbstoff durch Verdunsten erhalten wurde, löslich in Wasser und Aether, mit Alkalien sich rothgelb färbend. Diesen nicht weiter untersuchten Farbstoff nennt KÜMMELL *Robiniin*.

Darstellung. Man kocht frische Acacienblüthen mit Wasser aus und benutzt den Absud 6 bis 8 Mal zum Auskochen frischer Blüthen. Man verdunstet zum Syrup, zieht den Rückstand wiederholt mit kochendem Weingeist aus, destillirt den Weingeist ab und stellt den Rückstand zum Krystallisiren bei Seite. Die erhaltenen Krystalle, durch Pressen und Waschen mit kaltem Weingeist von der meisten Mutterlauge befreit, werden in kochendem Wasser gelöst mit Bleizucker versetzt, wodurch fremde Stoffe gefällt werden und das Robinin gelöst bleibt. Dieses gewinnt man durch Verdunsten des mit Hydrothion von Blei befreiten Filtrats und reinigt es durch Umkrystalliren aus Wasser.

Eigenschaften. Vergl. krystallisirtes Robinin. Dieses verliert bei 100° sein Krystallwasser, sich in wasserfreies Robinin verwandelnd. Schmilzt bei 190° theilweis, vollständig bei 195° zur gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten amorph erstarrt. Neutral. In fester Form geschmacklos, schmeckt in wässriger Lösung schwach zusammenziehend.

Getrocknet.			ZWENGER u. DRONKE. Mittel.
50 C	300	51,19	50,98
30 H	30	5,10	5,51
32 O	256	43,70	43,51
$C^{50}H^{30}O^{32}$	586	100,00	100,00

Die Richtigkeit dieser Formel ist von derjenigen des Quercetins abhängig. Vergl. VII, 1395.

Zersetzungen. 1. Liefert bei der *trocknen Destillation* gelbes Destillat, in dem sich Quercetin gelöst findet. — 2. *Verbrennt* beim Erhitzen über seinen Schmelzpunct mit russender Flamme, Geruch nach verbranntem Zucker und lässt Kohle. — 3. Wird durch con-

centrirte, besonders leicht durch rauchende *Salpetersäure* unter Bildung von Oxalsäure und viel Pikrinsäure zerstört. — 4. Zerfällt beim Erhitzen mit *verdünnten Säuren* sehr leicht in Quercetin und Robinzucker. $C^{50}H^{30}O^{32} + 4HO = C^{26}H^{10}O^{12} + 2C^{12}H^{12}O^{12}$. 100 Th. krystallisirtes Robinin liefern 37,96 Th. bei 100° getrocknetes Quercetin (Rechnung = 38,25 Th.).

Der *Robinzucker* nach VII, 777 wie Quercitrinzucker abgeschieden, wird nicht krystallisirt, sondern als süsser, brauner Syrup erhalten, der beim Erwärmen nach Caramel riecht und mit Salpetersäure viel Pikrinsäure neben Spuren Oxalsäure liefert. Reducirt Kupferoxdkali in der Kälte. Nicht gährungsfähig mit Bierhefe.

5. Robinin reducirt kochendes *Kupferoxydkali* und *Chlorgold* rasch, *salpetersaures Silberoxyd* langsam und unvollständig. — 6. Es wird durch *Emulsin* nicht verändert.

Verbindungen. — Mit *Wasser.* — *Krystallisirtes Robinin.* — Geschmolzenes Robinin bindet hinzugegossenes Wasser. — Sehr feine, strohgelbe Nadeln mit schwachem Seidenglanz, die bei 100° 14,46 bis 14,61 Proc. Wasser verlieren (Rechnung für 11 At. = 14,45 Proc.

	Krystallisirt.		Zwenger u. Dronke. Mittel.
50 C	300	43,79	43,50
41 H	41	5,98	6,33
43 O	344	50,23	50,17
$C^{50}H^{30}O^{32} + 11Aq.$	685	100,00	100,00

Robinin löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser. Die hellgelbe Lösung wird durch Säuren entfärbt.

Löst sich rasch mit goldgelber Farbe in wässrigem *Ammoniak*, *reinen* und *kohlensauren Alkalien*. Die ammoniakalische Lösung bräunt sich beim Stehen, nicht die in fixen Alkalien.

Wässriges Robinin fällt die *Metallsalze* nicht. Es färbt *Anderthalb-Chloreisen* dunkelbraun, grünlich, aber verändert *Einfach-Chloreisen* nicht.

Es fällt wässrigen *Bleizucker* nicht und erzeugt in weingeistigem Bleizucker einen in warmem Wasser oder Weingeist löslichen Niederschlag. — Es wird nur durch überschüssigen *Bleiessig* mit gelber Farbe niedergeschlagen.

Löst sich wenig in kaltem *Weingeist*, leichter in kochendem wasserhaltigem. — Löst sich nicht in *Aether*.

B. *Crocetin und Crocin.*

Crocetin. ? $C^{34}H^{22}O^{11}$.

Rochleder u. L. Mayer. *Wien. Acad. Ber.* 29, 5.

Erhitzt man Crocin (VII, 1409) mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom, so fällt Crocetin nieder, während Crocinzucker in Lösung geht. Man sammelt das ausgeschiedene Crocetin, wäscht und trocknet es in Vacuum neben Vitriolöl.

Dunkelrothes amorphes Pulver.

	Berechnung nach Rochleder u. Mayer.		L. Mayer. Mittel.
34 C	204	64,76	64,45
23 H	23	7,30	7,39
11 O	88	27,94	28,16
$C^{34}H^{23}O^{11}$	315	100,00	100,00

Auch die Formeln $C^{18}H^{12}O^{6}$ und $C^{32}H^{22}O^{10}$ stimmen annähernd mit der Analyse überein. Kr.

Zersetzungen. Nimmt in warmer Lösung leicht *Sauerstoff* aus der Luft auf und bildet Producte, die weniger Wasserstoff halten. — Wird durch *Vitriolöl* blau gefärbt.

Löst sich wenig in *Wasser*. Fällt *Bleisalze* citrongelb. Löst sich leicht in *Weingeist* und in *Aether*. Ertheilt mit Zinnsalz gebeizten Zeugen beim Kochen schmutzig grüngelbe Farbe, die in ammoniakhaltigem Wasser glänzend goldgelb wird, unveränderlich durch Licht und Seife.

Glucosid des Crocetins.

Crocin.

B. Quadrat. *Wien. Acad. Ber.* 6, 543; *J. pr. Chem.* 56, 68; Ausz. *Ann. Pharm.* 80, 340; *Pharm. Centr.* 1852, 411; *Lieb. Kopp* 1851, 532.
v. Orth. *Wien. Acad. Ber.* 13, 511; *J. pr. Chem.* 64, 10; *Pharm. Centr.* 1854, 897; *Lieb. Kopp* 1854, 663.
Rochleder u. L. Mayer. *Wien. Acad. Ber.* 29, 3; *J. pr. Chem.* 74, 1; *Lieb. Kopp* 1858, 475. Vorl. Anz. *Wien. Acad. Ber.* 24, 41; *J. pr. Chem.* 72, 394.

Polychroït. — Der gelbe Farbstoff des Safrans, Quadrat, und der chinesischen Gelbschoten, der Früchte von *Gardinia grandiflora*. Rochleder u. Mayer. Findet sich auch in der *Fabiana indica*. Filhol (*Compt. rend.* 50, 1184).

Durch Ausziehen des Safrans oder des wässrigen Safranextractes mit Weingeist und Verdunsten wurden bereits früher Extracte dargestellt, deren Verhalten Bouillon-Lagrange u. Vogel (*Ann. Chim.* 80, 198), Johnson (*Thoms. Ann.* 13, 388) und N. E. Henry (*J. Pharm.* 7, 399) beschrieben. — Aus den chinesischen Gelbschoten des Handels (*Wongski*) stellte schon Stein (*J. pr. Chem.* 48, 329) den Farbstoff (etwa nach Rochleder u. Mayer's Weise dar, welchen er stickstofffrei, unlöslich in Wasser und löslich in Alkalien fand.

Das Decamalee-Gummi von Scinde, welches von *Gardenia lucida* stammt, hält nach Stenhouse (*Chem. Soc. Qu. J.* 9, 238; *Ann. Pharm.* 98, 316; *Lieb. Kopp* 1856, 631) einen krystallisirbaren Bestandtheil, das *Gardenin*, welchen Rochleder (wohl mit Unrecht, Kr.) zum Crocin rechnet. — Der mit starkem Weingeist bereitete Auszug des Gummis scheidet beim Erkalten sogleich gelbe Flocken aus, nach deren Entfernung das Filtrat beim Verdunsten im Vacuum Gardenin in dünnen goldgelben, bis zu 1/2 Zoll langen glänzenden brüchigen Krystallen absetzt. Es erzeugt mit Salpetersäure Pikrinsäure, keine Oxalsäure, löst sich nicht in Wasser, auch nicht in Ammoniak oder Alkalien, aber in heisser Salzsäure oder Schwefelsäure, durch Wasser fällbar. Aus seiner ziemlich leicht erfolgenden Lösung in Weingeist wird es weder durch Bleiessig, noch durch ammoniakalischen Silbersalpeter gefällt. Es löst sich in Aether.

Darstellung des Crocins. 1. *Aus Safran.* — Man entzieht dem Safran durch Aether das Fett und kocht den Rückstand mit Wasser aus. Die wässrige Lösung wird mit Bleiessig gefällt, das Bleisalz gewaschen und mit Hydrothion zerlegt, wobei das Crocin vom Schwefelblei aufgenommen und zurückgehalten wird, welches man durch

Auskochen des Schwefelbleis mit Weingeist in Lösung bringt, und durch Verdunsten des Weingeists im Wasserbade, Abfiltriren des niederfallenden Schwefels und weiteres Verdunsten zur völligen Trockne gewinnt. QUADRAT. Beim Verdunsten des weingeistigen Auszuges tritt theilweise Zersetzung des Crocins ein. ROCHLEDER.

2. *Aus Gelbschoten.* — Man kocht zerstossene Gelbschoten mit Weingeist aus, kolirt und filtrirt das Decoct, destillirt den Weingeist in Wasserbade ab, trennt eine aus dem wässrigen Rückstand ausgeschiedene schwarz-grüne Materie durch ein nasses Filter, und versetzt das verdünnte Filtrat mit feuchtem Thonerdehydrat. Nach mehrtägigem Stehen filtrirt man den alle Gerbsäure (VII, 936) enthaltenden Thonerdeabsatz von der Flüssigkeit ab, fällt diese mit Bleiessig, sammelt und wäscht den schön orangefarbenen Niederschlag rasch, zertheilt ihn in Wasser und zerlegt ihn durch Hydrothion. Man wäscht das Schwefelblei völlig mit Wasser, kocht es mit Weingeist aus, verdunstet die weingeistige Lösung im Vacuum über Vitriolöl, löst den Rückstand in möglichst wenig Wasser, filtrirt vom Schwefel ab und verdunstet das Filtrat auf's Neue im Vacuum. ROCHLEDER u. MAYER.

Eigenschaften. Morgenrothes, QUADRAT, lebhaft rothes Pulver, ROCHLEDER u. MAYER. Geruchlos; verändert sich dem Lichte ausgesetzt erst nach sehr langer Zeit. QUADRAT.

Berechnung nach ROCHLEDER.				QUADRAT. Bei 100°.	MAYER. Mittel. Im Vacuum.
58	C	348	54,85	54,54	54,81
42½	H	42,5	6,70	5,96	6,73
30½	O	244	38,45	39,50	38,46
$C^{58}H^{42}O^{30} + \frac{1}{2}$ Aq.		634,5	100,00	100,00	100,00

So nach ROCHLEDER, nach QUADRAT $C^{30}H^{18}O^{11}$. — Die Formeln $C^{56}H^{42}O^{30}$ (Rechn. 54,37 C, 6,79 H) und $C^{30}H^{22}O^{16}$ (Rechn. 54,54 C, 6,66 H) stimmen ebenfalls mit MAYERS Analyse, doch müssten nach ihnen bei der Zersetzung des Crocins mit Salzsäure ($C^{56}H^{42}O^{30} + 4HO = C^{32}H^{22}O^{10} + 2C^{12}H^{12}O^{12}$ oder $C^{30}H^{22}O^{16} + 2HO = C^{18}H^{12}O^{6} + C^{12}H^{12}O^{12}$) 58,2 oder 54,5 Proc. Zucker und 47,5 oder 50,9 Proc. Crocetin erhalten werden. Vergl. unten. KR.

Bei Darstellung der Gerbsäuren aus Gelbschoten (VII,936) erhielt v. ORTH früher einen harzigen rothgelben Farbstoff mit 61,55 Proc. C, 6,66 H und einen gelben amorphen Farbstoff nach Abzug von 10,9 Proc. Asche 50,57 Proc. C, 7,35 H haltend, beide bei 100° getrocknet.

Zersetzungen. 1. Wird bei 120° schwarzbraun, bläht sich bei 180° auf und zerfällt gänzlich bei 200°. QUADRAT. — 2. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter *Salzsäure* oder *Schwefelsäure* in Crocetin und einen besonderen Zucker, welche sich beide bei Luftzutritt rasch weiter verändern. ROCHLEDER u. MAYER. Sehr concentrirte Crocinlösung scheidet mit Säuren versetzt 41 Proc. vom Crocin an Crocetin aus, und der in Lösung (neben etwas Crocetin) bleibende Zucker scheidet aus alkalischer Kupferoxydlösung Kupferoxydul entsprechend 27,94 bis 28,5 Proc. Traubenzucker, aber der doppelten Menge Crocinzucker ($C^{58}H^{42,5}O^{30,5} + 4HO = C^{34}H^{23}O^{11} + 2C^{12}H^{12}O^{12}$); Rechnung 56,7 Proc. Zucker, 49,6 Proc. Crocetin. ROCHLEDER u. MAYER. — Conc. Säuren verändern Crocin und färben: *Salpetersäure* grün, *Vitriolöl* blau (indigblau dann violett, ROCHLEDER u. MAYER), Salzsäure schwarzbraun. Aus

wässrigen Crocinlösungen scheiden auch Weinsäure, Gerbsäure und Gallussäure rothe Flocken. QUADRAT. — 3. Wird durch concentrirte wässrige *Alkalien* bei 100° zerlegt, unter Bildung eines flüchtigen, neutralen Oels, das verschieden von Safran riecht, leichter als Wasser ist und nach längerer Zeit zur braunen, in Wasser untersinkender Masse wird. QUADRAT.

Crocin löst sich in *Wasser* mit gelber, QUADRAT, *gelbrother* Farbe, ROCHLEDER u. MAYER. Spuren von Alkalien vermehren rasch die Löslichkeit. QUADRAT.

Es löst sich leicht in verdünnten *Alkalien* und bildet salzartige, in Wasser mit gelber Farbe lösliche Verbindungen. QUADRAT. Wässriges Crocin wird durch *Baryt-* und *Kalkwasser* gelb, durch *Kupferoxydsalze* grün gefällt.

Crocin-Bleioxyd. — Wässriges Crocin fällt die Bleisalze orangeroth. ROCHLEDER u. MAYER. — Man fällt wässriges Crocin mit Bleiessig, wäscht und trocknet den rothen Niederschlag bei 100°. QUADRAT.

	Ungefähre Berechnung nach ROCHLEDER.		QUADRAT.
58 C	348	21,01	21,81
44 H	44	2,65	2,31
32 O	256	15,46	15,92
9 PbO	1008	60,88	59,96
$C^{58}H^{44}O^{32}$,9PbO + 2Aq.	1656	100,00	100,00

Nach QUADRAT $C^{20}H^{13}O^{11}$,3PbO.

Crocin löst sich leicht in *Weingeist*, sehr schwer in *Aether*.

C. *Ilixanthin, Ilexsäure und Ilicin.*

Ilixanthin.

$C^{34}H^{22}O^{22}$.

MOLDENHAUER (1857). *Ann. Pharm.* 102, 346; Ausz. *J. pr. Chem.* 71, 440; *Chem. Centr.* 1857, 766.

Vorkommen. In den Blättern von *Ilex aquifolium*. Im Januar gesammelte Blätter enthielten kaum, im August gesammelte viel Ilixanthin.

Der Farbstoff des gemeinen Buchweizens *(Polygonum fagopyrum)* bildet kleine gelbe Nadeln, der Formel $C^{3}H^{2}O^{2}$ (Rechn. 50 Proc. C, 5,6 H) gemäss zusammengesetzt, auch sonst dem Rutin (VII, 1402) oder Ilixanthin gleichend. Er wird durch Salzsäure oder Schwefelsäure dunkelorange gefärbt, durch viel Wasser wieder entfärbt und bildet mit Salpetersäure Oxalsäure. — Löst sich wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser, in Alkalien mit dunkelgelber Farbe, durch Säuren fällbar. Die alkalische Lösung wird an der Luft zersetzt. Bildet mit Bleizucker chromgelbe Verbindung. Löst sich leicht in Weingeist. SCHUNCK *(Chem. Gaz.* 1858, 18; *Dingl.* 147, 465; *Lieb. Kopp* 1857, 489). GROTHE (*N. Br. Arch.* 115, 85) rechnet diesen Farbstoff zur Chrysophansäure (VII, 1102).

Darstellung. Man zieht die Blätter mit Weingeist von 80 Proc. aus, destillirt aus der Tinctur den meisten Weingeist ab, filtrirt den erkalteten Rückstand und stellt zum Krystallisiren hin. Die nach mehreren Tagen ausgeschiedenen Körner werden getrocknet, durch Waschen mit Aether von Blattgrün befreit, in Weingeist gelöst, durch Abdampfen und Wasserzusatz wieder ausgeschieden und endlich aus heissem Wasser umkrystallisirt. Aus den Mutterlaugen gewinnt man noch Ilixanthin durch Eindampfen zum Syrup, Auflösen in absolutem Weingeist, Verdunsten der weingeistigen Lösung, Auflösen in Wasser und Ausfällen der Lösung mit Bleiessig. Wird der gewaschene Niederschlag unter heissem Wasser

mit Hydrothion zersetzt, so liefert das Filtrat nach dem Verdunsten zum Syrup Krystalle von Ilixanthin.

Eigenschaften. Strohgelbe, mikroskopische Nadeln, die bei 198° zu durchsichtigen, rothgelben Tropfen schmelzen. Stickstofffrei.

			MOLDENHAUER.
34 C	204	50,75	50,39
22 H	22	4,47	5,64
22 O	176	43,78	43,97
$C^{34}H^{22}O^{22}$	402	100,00	100,00

Zersetzungen. Geräth bei 215° ins Kochen und zersetzt sich. — Reducirt aus *alkalischer Kupferoxydlösung* selbst bei anhaltendem Kochen kein Kupferoxydul.

Löst sich kaum in kaltem *Wasser*, leicht in heissem mit gelber Farbe. — Löst sich in warmer concentrirter *Salzsäure.* — Die wässrige Lösung wird auf Zusatz von *reinen* oder *kohlensauren Alkalien* orangefarben, auf Zusatz von *Schwefelsäure* farblos, ohne dass selbst beim Kochen weitere Veränderung eintritt. — Wird durch *Eisenoxydulsalze* oder durch *Kupferoxydsalze* nicht verändert, durch wässriges *salzsaures Eisenoxyd* blattgrün gefärbt. — Gibt in wässriger Lösung mit *Bleizucker* oder *Bleiessig* schön gelbe, in Essigsäure ohne Farbe lösliche Niederschläge.

Löst sich in *Weingeist,* nicht in *Aether.* Färbt mit Thonerde- oder Eisensalzen gebeizte Zeuge gelb.

Ilexsäure.

MOLDENHAUER. *Ann. Pharm.* 102, 350; *J. pr. Chem.* 71, 440.

Im *Ilex aquifolium.* Im Januar gesammelte Blätter halten Gummi oder Aehnliches, das die Darstellung der Säure erschwert. — Nur in Verbindung mit Basen bekannt. — Man fällt den wässrigen Absud der Blätter mit Bleiessig, befreit das Filtrat durch Hydrothion von Blei, erwärmt es mit Bleioxydhydrat, entfernt aus dem Filtrate gelöstes Blei wieder durch Hydrothion und verdunstet zum Syrup. Die nach mehreren Tagen ausgeschiedenen Blättchen reinigt man durch Abpressen, Auflösen in Wasser, Ausfällen mit Weingeist und Umkrystallisiren mit Hülfe von Thierkohle, wo farbloser ilexsaurer Kalk erhalten wird.

Ilexsaurer Kalk hält 18 Proc. Kalk, löst sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist. Er fällt in Wasser gelöst nicht die *Mangan-*, *Zink-*, *Eisen-*, *Kupfer-* und *Silbersalze*, aber *Einfach-Chlorzinn*, *neutrales* und *basisch-essigsaures Bleioxyd.* Die Bleisalze durch Hydrothion zerlegt liefern farblosen, aber noch kalkhaltigen, sauren Syrup, der mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, amorphen ilexsauren Baryt liefert.

Ilicin.

Der Bitterstoff des *Ilex aquifolium* (VIII, 22). — DÉLESCHAMPS (*Repert* 41, 230) fällt den Absud der Blätter mit Bleiessig, setzt um die Mischung filtrirbar zu machen und überschüssiges Bleisalz zu fällen, kohlensaures Kali zu, filtrirt, säuert das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure an, filtrirt wieder, sättigt mit kohlensaurem Kalk und verdunstet zum Syrup. Diesem entzieht Weingeist lichtbraune, sehr hygroskopische Materie, die auf Tellern eingetrocknet, kleine glänzende Schuppen hinterlässt. — Oder er zieht das wässrige Extract mit Weingeist aus, verdunstet die weingeistige Lösung und erschöpft den trocknen Rückstand mit Wasser von 40°. Das Filtrat wird mit Bleiessig ausgefällt, vom überschüssigen Blei durch Hydrothion befreit, verdunstet und mit Weingeist behandelt, der das Ilicin aufnimmt und beim Verdunsten zurücklässt. — Auch kann man die wässrige Lösung des weingeistigen Extracts nacheinander mit Bleiessig, verdünnter Schwefelsäure und kohlensaurem Kalk wie oben behandeln, das Filtrat verdunsten und dem Rückstande das Ilicin durch Weingeist entziehen. — Bittere, amorphe, braune, sehr hygroskopische, (noch etwas Kali haltende) Masse, bei gelinder Wärme durch Säuren in eine schwarze, brenzlich-riechende Masse zersetzbar. — Löslich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether. — LEBOURDAIS (*N. Ann. Chim.*

Phys. 24, 92; *Ann. Pharm.* 67, 251) schüttelt den Absud der Blätter mit Thierkohle, erhitzt damit bis zum Kochen, lässt erkalten, entfernt die nun farb- und geschmacklose Flüssigkeit, wäscht die Kohle mit kaltem Wasser und kocht sie mit Weingeist aus, wo das Filtrat nach dem Verdunsten farblosen, sehr bitteren Syrup und endlich amorphe, neutrale Gallerte lässt, leicht löslich in Wasser und Weingeist. — Hiervon scheint MOLDENHAUER's (*Ann. Pharm.* 102, 352) Ilicin wiederum verschieden zu sein. Dieser entfernt aus dem weingeistigen Auszuge der Blätter den Weingeist durch Abdestilliren, ausgeschiedenes Harz durch Filtriren, fällt mit Bleiessig, wäscht den gelben Niederschlag und zerlegt ihn unter Wasser durch Hydrothion. Das mit Wasser ausgekochte Schwefelblei gibt an Weingeist das Ilicin als sehr bittere, dunkelbraune, gerbstoffartige Substanz ab, wenig löslich in Wasser. — BENNEMANN (*N. Br. Arch.* 93, 4) benennt Ilicin Krystalle, die er folgendermassen erhielt. Er fällt den Absud mit Bleiessig, zersetzt den gewaschenen Niederschlag unter Wasser mit Hydrothion, und verdunstet die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne. Durch wiederholtes Ausziehen des Rückstandes mit Weingeist und freiwilliges Verdunsten werden endlich Nadeln erhalten, zu wenig für weitere Versuche.

D. *Spiraeagelb.*

LÖWIG u. WEIDMANN. *J. pr. Chem.* 19, 236.

Gelb der Blumen von Spiraea ulmaria. Spiraeain. — Man zieht die Blumen mit Aether aus, destillirt aus der gelben Tinctur den Aether ab und vermischt den Rückstand mit warmem Wasser, wo unreiner Farbstoff niederfällt, während auf dem Wasser ein braungrünes Oel schwimmt. Man entfernt dieses Oel, löst den Farbstoff in heissem Weingeist, entfernt auch das beim Erkalten abgeschiedene Fett und verdunstet zur Trockne, wo das Gelb zurückbleibt, durch Wiederholung dieses Verfahrens noch zu reinigen.

Gelbes Pulver, aus feinen Nadeln bestehend. Röthet in weingeistiger Lösung schwach Lackmus. — Hält bei 120° im Mittel 58,27 Proc. C, 5,23 H und 36,50 O, nach LÖWIG u. WEIDMANN der Formel $C^{15}H^{8}O^{7}$ entsprechend.

Wird beim *Erhitzen* zersetzt. — Wird durch kalte *Salpetersäure* nicht angegriffen, durch erwärmte (oder rauchende) unter schwacher Gasentwicklung mit rother Farbe gelöst und durch Wasser meist unverändert gefällt. Beim Kochen entfärbt sich die rothe Lösung, verliert ihre Fällbarkeit durch Wasser, und lässt beim Abdampfen hellgelbe, amorphe, saure Masse. — Liefert beim Destilliren mit *Braunstein* und *Schwefelsäure* Kohlensäure und Ameisensäure. — Bildet mit *Brom* unter lebhafter Einwirkung Hydrobrom und ein orangegelbes Gemenge verschiedener Verbindungen.

Löst sich nicht in *Wasser*, in kaltem *Vitriolöl* mit tiefgelber Farbe, durch Wasser unzersetzt fällbar. Bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein. — Löst sich nicht in kalter, wenig in kochender *Salzsäure*.

Löst sich in *Kali*, *Ammoniak* und *kohlensaurem Kali* mit gelber Farbe, aus letzterem beim Erwärmen die Kohlensäure austreibend, und wird durch Säuren unverändert gefällt. Die alkalischen Lösungen bräunen sich an der Luft. — Weingeistiges Spiraeagelb wird gefällt: durch schwefelsaure Thonerde gelb, Brechweinstein citronengelb, Bleizucker carminroth, der Niederschlag schwärzt sich beim Trocknen. durch Eisenoxydulsalze dunkelgrün, Eisenoxydsalze schwarz, nicht durch Sublimat, Chlorgold und Chlorplatin. Es erzeugt mit Silbersalpeter erst auf Zusatz von Ammoniak schwarzen, in Ammoniak unlöslichen Niederschlag.

Bleisalz. — Aus der weingeistigen Lösung durch überschüssigen weingeistigen Bleizucker gefällt, mit Wasser und Weingeist gewaschen. Hält nach dem Trocknen bei 120° im Mittel 58,23 Proc. Bleioxyd, 24,2 C, 1,90 H.

Löst sich in *Weingeist* und *Aether* mit dunkelgrüner, bei Verdünnung gelber Farbe. Fällt *Gerbstoff* nicht.

Zweiter Anhang zu den Verbind. mit 34 At. Kohlenstoff.

A. *Gelbe Farbstoffe.*

1. Blumengelb.

Marquart. *Die Farben der Blüthen*, Bonn 1835.
Fremy u. Cloez. *N. J. Pharm.* 25, 249; *J. pr. Chem.* 62, 269.
Filhol. *Compt. rend.* 39, 194; *J. pr. Chem.* 63, 78. — *Compt. rend.* 50, 545 und 1182.

Die mannichfachen Farben der Blüthen können entweder durch viele, der einzelnen Pflanzenart eigenthümliche Farbstoffe gebildet sein, oder durch eine kleine Zahl verbreiteter Farbstoffe und deren Mischungen untereinander. Solche verbreitete Farbstoffe sind nach Marquart: 1. *Anthoxanthin* oder Blumengelb, 2. *Anthocyan* oder Blumenblau, 3. ein *farbloser Extractivstoff*, welcher durch Alkalien gelb wird, und 4. *Blumenharz*. Das in Wasser unlösliche *Xanthin* von Fremy u. Cloez scheint Marquart's Anthoxanthin, ihr in Wasser lösliches *Xanthein* Marquart's farblosem Extractivstoff und ihr *Cyanin* seinem Anthocyan zu entsprechen. — S. auch Martens (*Institut* 1855, 168).

Das Anthoxanthin ist nach Marquart durch Aufnahme, das Anthocyan durch Abgabe von Wasser aus Blattgrün gebildet; als Blattgrün, welchem nicht hinreichend Wasser entzogen wurde, um es in Anthocyan überzuführen, sei das Blumenharz zu betrachten.

Fremy u. Cloez' in Wasser unlösliches Blumengelb (*Xanthin*) vermag für sich kein Roth, Blau oder Grün zu erzeugen. Es wird aus *Helianthus annuus* durch kochenden Weingeist ausgezogen, setzt sich beim Erkalten fast ganz ab, aber mit Oel gemengt, welches durch Erhitzen mit wenig Alkali, Zersetzen durch eine Säure und Ausziehen der gebildeten fetten Säure durch kalten Weingeist entfernt wird. Es ist schön gelb, amorph und harzartig, nicht in Wasser, aber in Weingeist und Aether mit goldgelber Farbe löslich.

Marquart's *Anthoxanthin* zeigt in verschiedenen Pflanzen ein wechselndes Verhalten gegen Lösungsmittel, aber das gleiche gegen fällende und färbende Reagentien. In der Regel wird es den frischen gelben Blumen, nachdem sie von Kelch, Staubfäden und Pistill befreit sind, durch kalten Weingeist von 85 Proc. entzogen, einigen Blumen, wie denen von *Cassia ligustrina* jedoch erst durch absoluten Weingeist oder Aether, bei noch anderen (*Crocus maesiacus, Papaver nudicaule*) zeigt es sich in Wasser löslich. — Die gelben Tincturen lassen beim Verdunsten ein Gemisch von Anthoxanthin und farblosem Extractivstoff zurück, aus dem Wasser letzteren aufnimmt und Anthoxanthin ungelöst lässt. Es zeigt folgende Eigenschaften. Durch Chlor wird es entfärbt, durch Eisenoxydsalze olivengrün gefärbt, es wird nicht durch Galläpfelaufguss und Leimlösung verändert. Vitriolöl färbt es dunkel-indigblau, welche Farbe in purpurroth übergeht und durch Wasser verschwindet. Salzsäure färbt anfangs grün, dann blau, worauf Weingeist alles mit blauer Farbe löst. Ammoniak, reines und kohlensaures Kali wirken auf das in Wasser unlösliche Anthoxanthin wenig lösend; Aether, flüchtige und fette Oele lösen es nach allen Verhältnissen, Weingeist von 86 Proc. löst schwieriger.

Als einerlei mit Marquart's Anthoxanthin bezeichnet Filhol einen Farbstoff der Blüthen, von dem er Folgendes angibt. Derselbe kann wie durch Vitriolöl, so auch durch Salpetersäure gebläut werden, die Farbe verschwindet rasch. Verdünnte Salzsäure färbt seine weingeistige Lösung allmählich schön grünblau, concentrirte sogleich grün, aus der an der Luft gelb werdenden Lösung scheidet sich ein schwarzer Niederschlag, in Aether und Weingeist mit grünlichblauer Farbe löslich. Nach Fremy's Verfahren ist Anthoxanthin wie Blattgrün in Blau und Gelb zerlegbar. (Siehe beim Blattgrün). Filhol.

Das Blumengelb wird durch schweflige Säure nicht gebleicht oder verändert. Schönbein (*J. pr. Chem.* 53, 331).

Das in Wasser lösliche Blumengelb oder *Xanthein* von Fremy u. Cloez wird aus gelben Dahlien zugleich mit Fett und Harz durch Weingeist ausgezogen.

Man verdunstet, zieht den Rückstand mit Wasser aus, verdunstet die Lösung, übergiesst den Rückstand mit absolutem Weingeist, verdünnt die Lösung mit Wasser, fällt sie mit Bleizucker und zerlegt den Niederschlag sogleich mit Schwefelsäure, wo das *Xanthin* in Lösung geht. Es ist amorph, bräunt sich mit Alkalien und wird durch Säuren wieder blasser. Es färbt Zeuge lebhaft gelb, bildet braune und gelbe Lacke und löst sich in Wasser, Weingeist und Aether.

In den gelben Blumen findet MARQUART einen *farblosen Extractivstoff*, welcher durch Alkalien auch bei grosser Verdünnung gelb gefärbt wird. Er wird aus dem weingeistigen Extract solcher gelben Blumen, welche in Wasser unlösliches Anthoxanthin halten, durch Wasser ausgezogen, am besten aus dem Extract von *Narcissus Tazetta*, *Arctotis grandiflora* oder *Cassia ligustrina*. Die Lösung dieses Stoffes in Wasser ist farblos, besonders wenn etwas freie Säure vorhanden ist, sie wird durch Borsäure wie durch Alkalien gefärbt, durch Bleizucker gelb gefällt, durch Alaun und Einfach-Chlorzinn nicht verändert. Vitriolöl färbt gelb, verdünnte Säuren entfärben die durch Alkalien gelb gewordene Lösung. Dieser farblose Extractivstoff findet sich auch in weissen Blumen neben Blumenharz und bewirkt, dass diese durch Alkalien gelb werden. MARQUART.

Ausserdem halten alle weissen Blumen noch ein weisses oder gelbliches Harz, MARQUART's *Blumenharz*, welches sich auch in gefärbten Blüthen findet. Es löst sich in Vitriolöl mit brauner Farbe, die im offenen Gefässe durch Anziehen von Wasser bald in dunkelpurpurroth übergeht. Die weingeistige Lösung des Blumenharzes ist wenig gefärbt, nicht sauer, sie wird durch Bleizucker und salzsaures Eisenoxyd wenig verändert. Das Blumenharz löst sich in Aether, weniger leicht in Terpenthinöl und fettem Oel. MARQUART.

FILHOL bezeichnet als einerlei mit MARQUART's Blumenharz und verwandt mit Luteolin (VII, 499) eine amorphe hellgrünlichgelbe Substanz, die sich in Blüthen und grünen Pflanzentheilen, nicht in lichtbleichen Pflanzentheilen, auch in Früchten, aber nur einer Spur nach in Moosen finde. Sie ist nicht flüchtig, löslich in Wasser, Weingeist und Aether, farblos in sauren, gelb in alkalischen Lösungen. Sie färbt sich mit conc. Salzsäure schön gelb, welche Färbung durch Wasserzusatz verschwindet. Dieser Substanz scheint es FILHOL zuzuschreiben, dass weisse Blumen und die weissen Theile bunter Blumen durch verdünntes Ammoniak dauernd gelb gefärbt, durch Säuren wieder entfärbt werden.

2. Harziges Blattgelb.

Chromule jaune von MACAIRE-PRINCEP, *Xanthophyll* von BERZELIUS.

Viele Blätter färben sich im Herbste vor dem Abfallen nach Nachtfrösten rein citronengelb, so besonders die von *Betula alba*, *Pyrus communis* und *Malus*, *Ulmus campestris*, *Fraxinus excelsior*. Andere Blätter werden durch einen nicht hiermit zusammenhängenden Vorgang braun, BERZELIUS, nach CHATIN u. FILHOL (*Compt. rend.* 57, 39) durch Gegenwart eines farblosen, in Blüthen und rasch wachsenden Geweben reichlich auftretenden Stoffs, der sich durch Sauerstoffaufnahme bräunt.

Nach MACAIRE-PRINCEP (*Ann. Chim. Phys.* 38, 415; *Pogg.* 14, 516) entstehen die Herbstfarben, indem das Laub aufhört Sauerstoff zu entwickeln, dagegen aus der Luft Sauerstoff aufnimmt und eine Säure bildet, deren Anwesenheit die gelbe und rothe Farbe bedingt und nach deren Entfernung durch Alkalien das Laub wieder grün wird. Weder L. GMELIN (*Ed.* 3, II, 633) noch BERZELIUS fanden diese Angaben bestätigt, es gelingt nach Letzterem nicht gelb gewordenes Laub wieder zu grünen, rothes nur desshalb, weil das Alkali mit dem rothen Farbstoff eine grüne Verbindung erzeugt. Siehe auch HUGO MOHL (*Flora* 1837, *Nov. Dec.*; *N. Ann. Sc. nat. Bot.* 9, 212). ROBINET u. GUIBOURT (*J. Chim. méd.* 3, 161). ROUCHAS (*J. Chim. méd.* 10, 321).

Werden Blätter im Herbste gelb, so rührt dieses von einem besonderen gelben Farbstoff her, welcher sich auch bereits neben Blattgrün in den grünen Blättern findet; er ist durch Wasser, nicht durch Weingeist ausziehbar, bildet schön zeisiggelbe Lacke und unterscheidet sich von demjenigen der erst sehr

spät oder nach dem Trocknen gelb werdenden Pflanzen, des Weizens u. a. (*J. Chim. méd.* 3, 161). — Die herbstlich gelben Blätter halten nur Phylloxanthin (S. unten), welches vor dem Phyllocyanin vorhanden ist und dieses überdauert. FREMY (*Compt. rend.* 50, 411). — Der gelbe Farbstoff ist nach FERREIN Xanthothannsäure (VII, 946). Er ist nach PHIPSON (*Compt. rend.* 47, 912) dem Frangulin (VII, 1017) verwandt; gelbe Blätter mit Vitriolöl übergossen nehmen dieselbe grüne Färbung an wie Frangulin unter gleichen Umständen, grüne Blätter werden zuerst gelb, dann bei fortdauernder Einwirkung des Vitriolöls ebenso smaragdgrün und wenige Sekunden später braun. — STEIN hält das Gelb der herbstlichen Blätter für Rutin oder einen verwandten Stoff, so auch die gelben Farbstoffe des Strohs und des *Aethalium flavum*. S. unten.

Den gelb gewordenen Blättern von *Populus fastigiata* entzieht warmer Aether Wachs und Fett, kochender Weingeist den Farbstoff, welcher beim Abdampfen als feste, pomeranzengelbe, durchscheinende Masse zurückbleibt. Er färbt sich mit wässrigen Alkalien langsam in der Kälte, schnell in der Wärme schön grün und wird dadurch in Blattgrün verwandelt. Er löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und nicht in Oelen. MACAIRE-PRINCEP. Die Richtigkeit dieser Angaben ist bezweifelt, aber nicht in Folge von Versuchen mit derselben Pflanze. KR.

BERZELIUS' Blattgelb wird aus dem frisch gepflückten Laube von *Pyrus communis* durch kalten Weingeist von 0,833 spec. Gew. ausgezogen und scheidet sich nach dem Abdestilliren des Weingeistes in Körnern oder als aufschwimmende gelbe Schicht ab. Es hält Fette, welche durch Digeriren mit schwacher Kalilauge und kaltem Weingeist nur theilweis ausgezogen werden, und bleibt nach dieser Behandlung als schmierige gelbe Masse von 42° Schmelzpunct zurück, ein Mittelding zwischen Oel und Harz darstellend. Es verbleicht in Berührung mit Wasser am Lichte, löst sich (auch nach dem Ausbleichen) schwierig in Weingeist und wenig in Kalilauge, durch Säuren in neutral reagirenden Flocken fällbar. Dieses Blattgelb lässt sich weder aus Blattgrün erzeugen noch in dieses umwandeln. BERZELIUS (*Ann. Pharm.* 21, 257).

Herbstlich gelbe Blätter werden in ammoniakhaltigem Aether roth, in wässriger schwefliger Säure und anderen reducirenden Flüssigkeiten wieder gelb, so auch die herbstlich-rothen Blätter. CHATIN u. FILHOL.

Bereitet man aus den frischen, mit Aether erschöpften Blättern des *Polygonum tinctorium* auf kaltem Wege ein weingeistiges Extract und zieht dieses mit Aether aus, so bleibt beim Verdunsten des Aethers das Blattgelb als rein gelbe neutrale bittere Masse, welche auf Papier Harzflecke macht. Sie löst sich nicht in Wasser, kaum in Ammoniak und Kali, die sich schwach damit färben, mehr in Weingeist und Aether. Sie wird durch Chlor und Salpetersäure allmählich entfärbt, durch Vitriolöl gegrünt und scheint ein durch Aether erzeugtes Umwandlungsproduct des Blattgrüns zu sein, da sich auch Lösungen von Blattgrün in Aether und Terpenthinöl bald gelb färben. HERVY (*J. Pharm.* 26, 293 und 301).

Der rothgelbe Absud der grünen Blätter von *Vitis vinifera* scheidet beim Stehen einen Bodensatz ab, nach dessen Entfernung Kali das Filtrat hellcitronengelb färbt. Bleizucker fällt jetzt schön chromgelben Niederschlag. Auch aus den grünen Blättern des Weins mit schwarzen Trauben wird dieser Farbstoff erhalten. LEGRIP (*J. Chim. méd.* 23, 190).

Die folgenden gelben Farbstoffe lassen sich keinem der bekannten mit einiger Sicherheit anreihen.

Der Farbstoff des *Aethalium flavum* wird durch absoluten Weingeist ausgezogen. Er ist unkrystallisirbar, hochgelb, beständig und grünt salzsaures Eisenoxyd nicht. Seine Bleiverbindung hält 13,85 Proc. C, 1,37 H, 12,94 O und 71,84 PbO. STEIN.

Der Farbstoff von *Cocculus indicus* ist citronengelb, durchsichtig, durch Pikrotoxingehalt bitter, löslich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether, nicht fällbar durch Bleizucker. Boullay (*Bull. Pharm.* 4, 24).

Der mit Aether erschöpften Blüthe von *Cytisus Laburnum* entzieht kochender Weingeist das Gelb. Es ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich, durch Säuren zerstörbar und wird durch Alkalien dunkler. Caventou (*J. Pharm.* 3, 301).

Als *Flavequisetin* bezeichnet Baup (*Ann. Pharm.* 77, 295) einen gelben Farbstoff des *Equisetum fluviatile.* Wird der Saft der Pflanze, aus dem sich das Blattgrün geschieden, mit Bleizucker versetzt und das niederfallende äpfelsaure und aconitsaure Bleioxyd abfiltrirt, so fällt Bleiessig aus dem Filtrat reichlichen gelben Niederschlag, welcher bei seiner Zerlegung mit Schwefelsäure eine unkrystallisirbare Säure und schwärzliche Körner liefert. Letztere lösen sich wenig in Aether und kaltem Wasser, sie scheiden sich aus der heissen wässrigen Lösung in schönen gelben Flocken, aus der leicht erfolgenden Lösung in Weingeist in Krystallen und färben gebeizte Baumwolle schön gelb.

Aus dem wässrigen Auszuge der Stengel und Blüthen von *Silene nutans* fällt Bleiessig reichlichen gelben Niederschlag, der an Ammoniak seinen Farbstoff abgibt. Die ammoniakalische Lösung behutsam eingeengt und 2 bis 3 Tage hingestellt scheidet ein weisses Pulver ab, wenig in Wasser ohne Farbe, reichlich mit gelber Farbe in Ammoniak löslich. Dieser Farbstoff ist sehr verbreitet. Malapert (*J. Chim. méd.* 23, 238).

Das Gelb der Blumen von *Tropaeolum majus* löst sich leicht in Wasser und Weingeist mit bräunlicher, ins Kirschrothe übergehender Farbe. Seine wässrige Lösung wird durch Säuren hochkirschroth, durch kohlensaures Natron schmutzig braungrün, sie fällt schwere Metallsalze gelb oder roth. John (*Chem. Schr.* 4, 112).

Der Farbstoff des *Stroh's* ist blassgelb, amorph, leicht veränderlich und grünt salzsaures Eisenoxyd nicht. Seine Bleiverbindung, durch wiederholtes gebrochenes Fällen mit Bleiessig gereinigt, hält im Mittel 31,93 Proc. C, 3,15 H, 26,77 O und 38,58 PbO. Stein.

Die weingeistigen Tincturen von *Calendula officinalis* und *Oenothera biennis* werden durch Säuren blasser, durch Alkalien dunkler. So verhalten sich auch die gelben Tincturen der weissen Blüthe von *Convolvulus Sepium*, der gelbgrünen von *Nicotiana paniculata* und der schwarzen Theile der Blüthe von *Vicia Faba.* Schübler u. Franck. — In Wasser und wässrigem Weingeist lösliche gelbe Farbstoffe halten noch *Anthemis tinctoria*, *Caltha palustris*, *Genista tinctoria*, *Matricaria Chamomilla*, *Serratula tinctoria*, *Solidago canadensis*, *Boletus hirsutus* und viele Lichenarten. Ueber gelben harzigen Farbstoff aus *Lichen plicatus, barbatus und fastigiatus*, wenig löslich in Wasser, leicht in kohlensaurem Natron und ziemlich in Weingeist s. Berzelius (*Scher. Ann.* 3, 203), über Gelb aus *Mucor septicus* s. Braconnot (*Ann. Chim.* 80, 283).

Aus den Häuten reifer *Hagebutten* zieht kalter Weingeist ein gelbes, dann kochender ein blassscharlachrothes Harz. Ersteres ist in Vitriolöl mit schwarzgrüner Farbe löslich, unlöslich in Ammoniak, leicht löslich in Weingeist und Aether. — Aus dem mit Wasser erschöpften Fleische der Hagebutten erhält man einen weichen, in Masse braunrothen, in dünnen Lagen safrangelben Farbstoff, welcher mit Vitriolöl eine erst blaue, dann grüne, dann röthliche Lösung liefert, worauf Wasser schwarze Flocken fällt. Er löst sich in Ammoniak mit hellgelber, in Kali mit brauner Farbe, in Weingeist und Aether. Die weingeistige Lösung fällt salzsaures Eisenoxyd grünschwarz. Biltz (*N. Tr.* 8, 1, 105 u. 110).

Das Gelb der Blumenblätter von *Lychnis chalcedonica* ist harzig, in Weingeist mit gelber Farbe löslich. John.

Aus den Blumenblättern von *Narcissus Pseudonarcissus* wird durch Aether ein halbflüssiger gelber Farbstoff erhalten, löslich mit schön gelber Farbe in Säuren und Alkalien, nicht in Wasser und Weingeist. — Den mit Aether erschöpften Blumenblättern entzieht kochender Weingeist schwierig einen gelben, in dicken Lagen braunen Farbstoff, der an der Luft zerfliesst, durch Säuren

blasser, durch Alkalien dunkler wird und welchen Bleizucker und Alaun mit kohlensaurem Kali schön gelb fällen. Caventou (*J. Pharm.* 2, 540; *Ann. Chim. Phys.* 4, 321).

Aus den Früchten von *Solanum mammosum* wird ein pomeranzengelber Farbstoff durch Ausziehen des weingeistigen Extracts mit Aether erhalten. Derselbe ist schmierig, wenig in kochendem Wasser, in Vitriolöl, kalter Salzsäure und Salpetersäure mit ziegelrother Farbe löslich, durch Wasser fällbar. Leicht löslich mit tiefgelber Farbe in Alkalien, durch Salzsäure in zeisiggrünen Flocken fällbar, auch leichtlöslich in Weingeist und Aether. Morin (*J. Chim. méd.* 1, 88).

Zieht man die mit Wasser erschöpften Blumen von *Verbascum Thapsus* mit Weingeist aus, verdunstet und entzieht dem Rückstande das in Aether und Wasser Lösliche, so bleibt der Farbstoff als schwarzbraune, zerrieben zeisiggrüne Masse, leicht löslich in Alkalien, fällbar durch Säuren. Er löst sich in Essigsäure, durch Wasser fällbar. Seine weingeistige Lösung fällt Bleizucker gelb. Morin (*J. Chim. méd.* 2, 231).

Andirin. — Aus dem Holz von *Andira anthelmintica*. Man versetzt den eingeengten Absud des Holzes mit Kalkhydrat, wodurch er sich dunkelbraun färbt, filtrirt nach 48 Stunden, dampft zum Syrup ein und entzieht ein eigenthümliches Harz mit Weingeist. Der Rückstand, Peckolt's Andirin ist gelbbraun, stark bitter, leicht löslich mit dunkelrothbrauner Farbe in wässrigen Alkalien, durch salzsaures Eisenoxyd schwarzbraun fällbar. Löst sich in Vitriolöl mit dunkelbraunrother Farbe, nicht durch Wasser fällbar, in verdünnter Schwefelsäure schwierig, auch in Salpetersäure, Salzsäure, Essigsäure. Löst sich mit brauner Farbe in Wasser, nicht in Weingeist und Aether, aber in flüchtigen und fetten Oelen. Peckolt (*N. Br. Arch.* 96, 37).

Harziges Curcumagelb. Curcumin. — Aus der Wurzel von *Curcuma longa*. 1. Lepage (*N. Br. Arch.* 97, 240) zieht die grob gestossene Wurzel 2 Mal mit Schwefelkohlenstoff aus, trocknet das Ungelöste, behandelt mit Wasser, welches 2 Proc. Natronhydrat hält und fällt die alkalische Lösung mit Salzsäure. Der gewaschene Niederschlag durch Auflösen in Aether und Verdunsten gereinigt, bildet ein orangegelbes Pulver, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol. — 2. Man zieht die mit Wasser erschöpfte Wurzel mit Weingeist aus, dampft ab, behandelt das Extract mit Aether, welcher das Curcumagelb löst und braunen Extractivstoff zurücklässt. — In Masse rothbraun, fein vertheilt oder in Lösungen schön gelb. Schmilzt über 50°. Anfangs geschmacklos, dann scharf, pfefferartig. Liefert bei der trocknen Destillation kein Ammoniak. Löst sich sehr wenig in kaltem, etwas mehr in kochendem Wasser mit gelber Farbe. Löst sich leicht in Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen. A. Vogel u. Pelletier. — Das Curcumagelb bildet, wenn es mit Ammoniak 24 bis 96 Stunden auf 150° erhitzt wird, ein Amid, dem des Quercetins entsprechend (VII, 1398). Schützenberger u. Paraf. (*Mulh. Soc. Bull.* 1861, 503).

Die gelbe Farbe des Curcumagelbs wird durch die meisten (verdünnten) Säuren ein wenig blasser, durch Alkalien braunroth und durch Borsäure gelbroth. Müller (*A. Tr.* 16, 1, 96). A. Vogel (*Schw.* 18, 212). Die rothe Färbung ist mit verglaster Borsäure viel schwächer als mit unverglaster, welcher noch eine stärkere Mineralsäure anhängt, auch wird das durch Borsäure geröthete Curcumapulver durch Zusatz von Vitriolöl oder einer anderen Mineralsäure dunkelroth, fügt man hierzu überschüssiges Kali oder Ammoniak, so erfolgt violette Färbung, die jedoch bald einer braungelben weicht. Desfosses (*Ann. Chim. Phys.* 16, 76).

Der weingeistige Auszug der Curcumawurzel scheidet beim Hinstellen mit Borax und Salzsäure schön rothes Harz ab, frei von Borsäure. Dieses färbt sich mit Ammoniak dunkler, dann mit Salzsäure bräunlichgelb. Es wird durch verdünnte Salzsäure nicht verändert, durch Vitriolöl schwarzbraun, auf Wasserzusatz braungelb gefärbt. Salpetersäure färbt es schön violett, Phosphorsäure, welche man dampft zum Syrup verdunstet, erhöht die rothe Farbe, in beiden Fällen stellt Wasser das Gelb wieder her. Ludwig u. Streck (*N. Br. Arch.* 106, 169).

Auch conc. Salzsäure und mässig conc. Schwefelsäure röthen Curcumagelb. GMELIN. Phosphorsäure, Salzsäure, Salpetersäure und besonders Schwefelsäure färben es lebhaft kermesinroth, Wasser fällt dann das Gelb unverändert mit gelber Farbe, doch zerstört Uebergiessen mit 4 Th. Vitriolöl, und Vitriolöl, welches mit 4 Th. Wasser verdünnt ist, röthet nicht mehr. Pflanzensäuren, schweflige, phosphorige Säure, Hydrothion und Kohlensäure röthen das Gelb nicht, Essigsäure löst es mit gelber Farbe. — Weingeistige Curcumatinctur wird durch Blei-, Zinn-, Quecksilber- und Silbersalze gelb oder röthlich gefällt, durch Eisensalze dunkelbraun gefärbt. Sie gibt mit Leimlösung reichlichen gelben Niederschlag, welcher an kochenden Weingeist nur einen Theil seines Farbstoffs abtritt. A. VOGEL u. PELLETIER (*J. Pharm.* 1, 291).

Das *Curcumin* von A. VOGEL jun. (*Repert.* 77, 274) wird der Wurzel durch verdünnte Kalilauge entzogen und durch Säuren als gelber Niederschlag gefällt. Oder man befreit die Wurzel durch wiederholtes Auskochen mit Wasser von schleimigen Theilen, kocht den Rückstand mit Weingeist von 80 Proc. aus, dampft die dunkelrothbraune Tinctur ab, zieht durch Aether das Curcumin zugleich mit Oel aus, verdunstet, löst wieder in Weingeist und fällt durch wässrigen Bleizucker. Der gelbrothe Niederschlag wird durch Hydrothion zerlegt, worauf Aether das Curcumin auszieht, durch Verdunsten der Lösung als amorphes Harz zu gewinnen. Es ist in dünnen Schichten mit tiefrother Farbe durchsichtig, in Masse zimmtbraun, als Pulver schön gelb, schon bei 40° flüssig und nicht sublimirbar, aus 69,5 Proc. C, 7,46 H und 23,04 O bestehend. Der aus seiner weingeistigen Lösung durch weingeistigen Bleizucker gefällte Niederschlag hält 43,67 bis 56,33 Proc. Bleioxyd.

Harziges Orleanroth. Farbstoffe des Orleans. — Der die Samenkörner des *Bixa Orellana* umgebende *Orlean*, *Anotta*, *Roucou*, im Grossen durch mechanische Behandlung der Samen mit Wasser, aus dem er sich niedersetzt, gewonnen, hält einen gelben, in Wasser löslichen Farbstoff, das *Orellin*, und einen rothen harzigen, das *Bixin*.

JOHN (*Chem. Schriften* 2, 73) erhält den harzigen Farbstoff durch Ausziehen von Orlean mit Weingeist, Abdampfen der Lösung, Ausziehen des Rückstandes mit Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung als satt braunrothe Masse, weich, klebend und schmelzbar. Sie löst sich in Vitriolöl mit einer ins Grünliche, dann ins Bräunlichschwarze übergehenden Indigfarbe, JOHN, wie auch durch Abreiben der Samenkörner dargestellter Orlean sich mit Vitriolöl indigblau färbt BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 28, 440). Der so erhaltene Farbstoff hält noch einen terpenthinartigen Körper nebst einer fetten Säure beigemengt, daher man ihn in Weingeist löst, nach Zusatz von Natronlauge bis zur Verflüchtigung des Weingeists kocht, durch Schütteln mit Wasser und Aether und Abheben der ätherischen Schicht vom terpenthinartigen Körper befreit. Durch Sättigen der wässrigen alkalischen Lösung mit Kohlensäure und Abfiltriren des nach einigem Stehen gebildeten Niederschlages wird auch die fette Säure theilweis beseitigt. Man entfernt sie vollständig, indem man das Filtrat mit wenig Essigsäure versetzt und mit Aether schüttelt. Nach dem Abheben der ätherischen Schicht fällt mehr Essigsäure den Farbstoff, welcher nach dem Trocknen, Auflösen in Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung als amorphe, zum blutrothen Pulver zerreibliche Masse erhalten wird, nicht schmelzbar bei 100°. Sie löst sich leicht im wässrigen Alkalien und in Seifenwasser, wird aus der weingeistigen Lösung nicht durch essigsauren Baryt, durch weingeistigen Bleizucker mit rother Farbe gefällt, ist wenig löslich in kaltem Weingeist und in Aether, reichlich in heissem Weingeist und in Benzol mit rother, bei Verdünnung gelber Farbe. BOLLEY u. PICCARD (*Dingl.* 162, 139; *Chem. Centr.* 1861, 887; *Lieb. Kopp* 1861, 709).

Wäscht man Orlean, um gelben Farbstoff und Verunreinigungen zu entfernen durch Decanthiren mit Wasser aus, trocknet den Rückstand, kocht ihn mit Weingeist, verdunstet die Tinctur und behandelt den Rückstand mit Aether, so nimmt dieser das Bixin auf, welches beim Verdunsten zurückbleibt. Seine Lösung in wenig Weingeist setzt in starker Kälte noch fremde Stoffe ab, nach

deren Entfernung Essigsäure das reinere Bixin fällt. Es ist nach dem Trocknen roth, amorph, löslich in Weingeist, Aether und Kalilauge und wird durch Vitriolöl blau gefärbt. Es ist der Formel $C^{16}H^{12}O^{2}$ entsprechend zusammengesetzt. KERNDT (*Dissertatio de fructibus asparagi et bixae orellanae*, Leipzig 1849; *Handwörterbuch* 5, 541).

Die Samendecke des *Evonymus Europaeus* hält einen dem Orlean verwandten Farbstoff. WAHLENBERG. — Der Farbstoff der *Spargelbeeren* löst sich in flüchtigen und fetten Oelen mit orangerother Farbe und färbt sich mit Vitriolöl, indigblau. Der gleiche Farbstoff findet sich in den *gelben Möhren*, dem *Bittersüss* und im *Kürbiss*, er ist mit dem des Orleans einerlei. BRACONNOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 20, 362). KERNDT findet in den Spargelbeeren einen gelben Farbstoff, das *Chrysoïdin*, und einen rothen, das *Eeidin* $C^{24}H^{22}O^{8}$, beide denen des Orleans vergleichbar, aber nicht mit ihnen einerlei.

Taigutinsäure. — Der gelbe Farbstoff des Taiguholzes von Paraguay. — Wird dem Holze durch kalten Weingeist entzogen und durch wiederholtes Behandeln mit Weingeist und Aether gereinigt.

Schön gelbe Krystalle, die sich langsam am Lichte bräunen. Geschmacklos. Schmilzt bei 135° ohne Gewichtsverlust zur dünnen Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten zu Krystallnadeln. Verflüchtigt sich bei 180° ohne Rückstand in gelben Dämpfen, die sich zu Nadeln verdichten. — Stickstofffrei.

Zerfliesst im trocknen *Chlorgase* unter Freiwerden von Wärme und Salzsäuregas zum scharlachrothen Oel, welches dann zum durchscheinenden, chlorhaltigen Wachs erstarrt. — Verschluckt *Joddampf* und röthet sich. Färbt sich mit Jod- oder Chlorwasser braun, mit Bromwasser roth. — Löst sich in *Vitriolöl* mit orangerother Farbe, Wasser fällt aus der frischbereiteten, nicht aus der aufbewahrten Lösung Nadeln, die sich leichter als Taigutinsäure in Wasser lösen. Dieselben Nadeln scheiden sich aus den kochend bereiteten Lösungen in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure beim Erkalten. — Schmilzt im *Salzsäuregase* langsamer als im Chlorgase zur rothen Flüssigkeit. — Wird durch kalte conc. *Salpetersäure* langsam in ein orangerothes Product verwandelt, durch heisse Salpetersäure unter heftiger Einwirkung mit derselben Farbe gelöst. — Liefert beim Destilliren mit Kalihydrat ein gewürzhaftes Oel.

Löst sich in 1000 Th. kochendem *Wasser*; im zugeschmolzenen Rohr mit Wasser auf 140° erhitzt löst sie sich reichlich und krystallisirt beim Erkalten.

Löst sich in wässrigen *Alkalien* mit rother Farbe, die noch bei grosser Verdünnung wahrgenommen wird. Die Lösung verschluckt kein Sauerstoffgas. — Die Säure zersetzt die kohlensauren Alkalien. Sie bildet mit Baryt-, Kalk- und Bleioxyd unlösliche Salze und wird aus ihren Salzen durch Mineralsäuren geschieden.

Ammoniaksalz. — Die Lösung der Säure in wässrigem Ammoniak liefert beim Verdunsten neben Salmiak und Kalk schöne blutrothe Säulen. Verliert an der Luft Ammoniak.

Kalisalz. — Orangerothe, lange Säulen, nicht zerfliesslich, doch leicht löslich in Wasser, auch löslich in Weingeist und weniger in Aether.

Bleisalz. — Durch doppelte Zersetzung. Scharlachrother Niederschlag, der in Berührung mit Wasser orangeroth und krystallisch wird. Löst sich kaum in Wasser, leicht in Weingeist, beim Verdunsten in Nadeln anschiessend.

Silbersalz. — Wird aus dem Ammoniaksalz und Silbersalpeter als zinnoberrother Niederschlag erhalten, der sich am Lichte zersetzt. Löst sich in Ammoniak und Weingeist, kaum in Wasser und Aether.

Die Säure löst sich in *Schwefelkohlenstoff*, *Holzgeist*, in 86,2 Th. *Weingeist* von 84°, 19,2 Th. *Aether*, 15,8 Th. *Aceton*, 44,8 Th. *Benzol*, auch in *Naphtha*, weniger in *Glycerin*, *Terpenthinöl* und *Zuckerwasser*. ARNAUDON (*Compt. rend.* 46, 1154).

B. *Blaue und rothe Farbstoffe.*

1. Blumenblau.

Anthocyan, Marquart; *Cyanin*, Fremy u. Cloez. Ist nach Filhol einerlei mit *Oenolin* (VII, 431).

Bildet den Farbstoff der blauen, in Verbindung mit Säuren auch den der rothen und in Verbindung mit schwachen Säuren wie Kohlensäure auch den der violetten Blumen. Marquart. Pomeranzegelbe Blumen halten geröthetes Anthocyan und Anthoxanthin, braune Anthocyan und Blattgrün. Marquart. Scharlachrothe Blumen halten Cyanin mit Xanthin (VII, 1414) und Xanthein (VII, 1414). Fremy u. Cloez. Schwarz ist meist durch Anthocyan (oder durch Blattgrün) gebildet, doch weicht das Schwarz der *Vicia Faba* durch Unlöslichkeit in Wasser, Weingeist und Aether von den übrigen Farbstoffen ab. Das Grün, welches die blauen Blumen von *Gentiana acaulis* am Saume zeigen, ist durch obenaufliegende blaue Zellen und darunterliegende gelbe gebildet. Letztere halten kein Anthoxanthin. Marquart. — Auch viele weisse Blumen halten Blumenblau, daher sie durch Alkalien grün und wie die weissen Digitalisblumen durch Säuren roth werden. Schübler u. Franck.

Das *Anthocyan* wird den frischen, von Kelch, Staubfäden und Fruchtknoten befreiten Blumen durch kalten Weingeist von 85 Proc. entzogen, nur in einigen Fällen wie bei *Scilla sibirica* muss schwächerer Weingeist von 40 Proc. angewandt werden. — Die Tinctur der blauen Blumen ist meist farblos oder röthlich, selten blau, wie bei *Dracocephalum altaicum*, oder grün, wie bei *Gentiana acaulis;* die der violetten Blumen ist farblos oder röthlich, die der rothen farblos, gelblich, röthlich oder auch ganz roth. Die farblosen Tincturen werden durch Säuren roth, durch Alkalien blau oder grün.

Verdunstet man die Tincturen bei sehr gelinder Wärme, so bleibt ein Gemisch von Anthocyan und harziger Materie, aus welchem Wasser das Anthocyan aufnimmt. Es bleibt beim Verdunsten als blaue, bei Säuregehalt violette oder rothe, sehr hygroskopische Masse zurück, die im trocknen Zustande unveränderlich ist, im gelösten sich rasch zersetzt. Es wird durch Chlorwasser entfärbt, durch Säuren roth, durch Alkalien grün gefärbt, Eisenoxydsalze färben seine Lösung dunkel und fällen sie, Leimlösung und Gallustinctur bringen keinen Niederschlag hervor. Es löst sich in Wasser und 50- bis 60-procentigem Weingeist, nicht in absolutem Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen. Seine wässrige Lösung ist meist blau, aber entfärbt sich häufig nach einigen Augenblicken, auch in offenen Gefässen und im Dunkeln, so bei *Vinca minor*, *Linum perenne*, *Dracocephalum altaicum*. Die entfärbte Lösung wird durch Luftzutritt lila, sie röthet dann Lackmus, und lässt beim Verdunsten das Anthocyan dunkelindigblau zurück. — Die durch Alkalien bewirkte grüne Färbung geht nach 12 bis 24 Stunden in gelb und braun über unter Zerstörung des Farbstoffs. — Bleizucker fällt die Anthocyanlösung grün, Bleiessig gelbgrün, Borsäure wirkt meistens nicht ein, die Lösungen des Anthocyans von *Vinca minor*, *Dracocephalum* und *Primula Auricula* färbt sie violett wie Kohlensäure, bei anderen färbt sie den Alkalien ähnlich grünlich blau. — Alaun verstärkt meist die blaue Farbe, wirkt bisweilen (bei *Vinca*, *Linum*) als schwache Säure, oder färbt (bei *Gentiana acaulis*) grün. Einfach-Chlorzinn färbt violett wie schwache Säuren. — Trocknes Anthocyan wird durch Vitriolöl gelb oder braun, beim Verdünnen mit Wasser wieder schön purpurroth. — Durch Säuren geröthetes Anthocyan wird durch Zink ganz entfärbt, aber röthet sich wieder schnell an der Luft. Marquart.

Der *violette Farbstoff der Blumen* verhält sich wie Anthocyan, aber ist leichter löslich in starkem Weingeist, so dass Weingeist von 86 Proc. alle violetten Blumen entfärbt. Bei *Iris pumila* geht er durch wiederholtes Abdampfen und Auflösen in Blau über, wohl durch Verlust einer flüchtigen Säure. Die violetten Blumen von *Nonea rosea* werden in Weingeist allmählich dunkelblau und bilden eine grüngelbe saure Tinctur, die beim Verdunsten in Anthocyan und schwefelgelbes Harz zerfällt. Die blaugewordenen Blumen geben ihren Farbstoff an Weingeist nicht eher ab, als bis man Kohlensäure durchleitet. — Die wässrige

Lösung des violetten Farbstoffs ist stärker gefärbt als die des blauen, sie wird durch vorsichtigen Zusatz von Alkalien blau gefärbt, durch sehr wenig Bleisalz blau, durch mehr grün gefällt. Borsäure wirkt auf das Violett meist wie Alkali, Alaun ebenfalls, Einfach-Chlorzinn als schwache Säure. MARQUART.

Der *Farbstoff aller rothen Blumen* (vergl. unten) ist durch Säuren geröthetes Anthocyan, doch leichter löslich in Weingeist. Seine wässrige Lösung entfärbt sich nur selten und theilweise. Sie lässt bei wiederholtem Abdampfen und Auflösen roth-violetten oder blauen, in Wasser schwer löslichen Rückstand (MARQUART's *Farbstoffabsatz*), der durch wenig Säure wieder die früheren Eigenschaften annimmt. Die wässrige Lösung des rothen Anthocyans röthet immer Lackmus, die in der Regel farblose oder gelbliche weingeistige Tinctur der rothen oder blauen Blumen nicht, wohl aber wenn man durch Verdunsten des Weingeists das Harz abschied. Wird die weingeistige Lösung dieses Harzes wieder zugesetzt, so verschwinden damit Farbe und saure Reaction. — Ist die Tinctur rother Blumen roth gefärbt, wie bei *Cactus speciosissimus*, *Papaver bracteatum* u. A., so kann sie durch Zusatz von Blumenharz (VII, 1415) entfärbt werden.

Rothe Blumen geben mit Wasser verschiedenartig rothgefärbte Lösungen, auch durch Mischen von Anthocyan mit Säuren zu erhalten. Säuren erhöhen die Farbe der wässrigen Lösungen noch, sehr wenig. Alkali führt das Roth in Blau über, mehr in Grün, welches dann leicht in Olivengrün und Braun übergeht. Bleisalze in geringer Menge zugesetzt erzeugen blauen, in grösserer grünen Niederschlag, Borsäure wirkt immer als Alkali, Alaun zuweilen als schwache Säure. MARQUART.

Die *schwarze* Farbe am Grunde des Blumenblatts von *Tulipa Oculus solis* ist durch dunkel indigblaues Anthocyan hervorgebracht, ebenso sind es die dunklen Flecken von *Gazania rigens* und von *Arum Dracunculus*. Mehrere Lagen violetter Zellen bedingen die schwarze Farbe der Flecken von *Pelargonium tricolor*, *Orchis maculata* und *mascula*. In einigen Fällen rührt die schwarze Färbung von Blattgrün her. MARQUART.

Auch nach ELSNER (*Schw.* 64, 165) ist das Roth der purpurrothen, rosenrothen und zinnoberrothen Blumen ist durch ein und denselben Farbstoff erzeugt, welcher indess mit einigen Metallsalzen Niederschläge von verschiedener Farbe giebt. Entzieht man frischen Blumenblättern durch Aether den wachsartigen Ueberzug und zieht den Rückstand mit Weingeist von 0,835 spec. Gew. aus, so entfärben sich die Blumen. Die Tinctur ist bei dunklen Blumen heller gefärbt, als diese waren, bei blassen Blumen grünlich, sie lässt beim Abdampfen den Farbstoff als dunklen glänzenden Ueberzug, welcher durch Fällen seiner wässrigen Lösung mit Bleiessig und Zerlegen des grünen Niederschlages unter Weingeist mit Hydrothion noch weiter gereinigt werden kann. — Dieses Roth löst sich leicht in Wasser und wässrigem Weingeist, nicht in Aether und Oelen. Es wird durch Salzsäure hochroth, durch Aetzalkalien hellgrün, dann gelb, durch kohlensaure Alkalien grün gefärbt. Es ist nach ELSNER aus dem Blattgrün erzeugt. ELSNER (*Schw.* 64, 165).

Das *Cyanin* von FREMY u. CLOËZ wird Kornblumen, Veilchen oder Iris durch kochenden Weingeist entzogen, durch Verdunsten der Tincturen, Behandeln des Rückstandes mit Wasser und Fällen der blauen wässrigen Lösung mit Bleizucker als grüne Bleiverbindung gewonnen. Man zerlegt den gewaschenen Niederschlag mit Hydrothion, verdunstet die Lösung, zieht den Rückstand mit absolutem Weingeist aus und fällt durch Aether das Cyanin in bläulichen Flocken. Es ist amorph, löslich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether, röthet sich mit Säuren, grünt sich mit Alkalien und bildet mit Baryt, Strontian, Kalk und Bleioxyd grüne, in Wasser unlösliche Verbindungen. Schweflige und phosphorige Säure entfärben, Sauerstoff bläut das Cyanin wieder. FREMY u. CLOËZ (*N. J. Pharm.* 25, 249; *J. pr. Chem.* 62, 269).

Der rothe Farbstoff aus Rosen, Dahlien oder Paeonien wie Cyanin zu erhalten, ist durch Säuren geröthetes Cyanin. FREMY u. CLOËZ.

Rosarothe und blaue Blumen halten 2 Farbstoffe, deren einer in sauren Flüssigkeiten farblos, in alkalischen gelb ist (also Xanthein), der zweite wird durch Säuren roth, durch Alkalien blau, das Gemenge beider durch Alkalien grün. FILHOL.

Völlig trockne blaue Blumen (Veilchen, Iris, Campanula und viele andere) entfärben sich in trockner Luft oder im Sauerstoffgase in 1 Jahre weder im Dunkeln noch im Sonnenlichte. Dieselben entfärben sich in Berührung mit feuchter Luft oder feuchtem Sauerstoff rasch am Licht, langsamer im Dunkeln, auch im feuchten Wasserstoff- oder Kohlensäuregas tritt in 2 bis 3 Wochen Entfärbung ein. In kalkhaltigem Brunnenwasser werden die Blumen grün, wie durch 2-fach-kohlensaure Alkalien, an reines Wasser theilen sie den Farbstoff mit violetter oder, wenn in den Blumen eine Säure zugegen ist, mit rother Farbe mit. Die Flüssigkeit entfärbt sich beim Erhitzen völlig, wenn sie wenig Farbstoff enthält oder röthet sich sonst. — Völlig trockne blaue Blumen verändern sich nicht bei 100° oder etwas darüber, feuchte werden schon bei 40—50° zerstört. — Sehr wenig Alkali (am besten 2-fach-kohlensaures Natron oder Morphin) färbt den Aufguss dunkler blau, mehr Alkali grünblau, dann grün und endlich gelb. — Säuren färben das Blau roth, die Lösung hält sich, wenn man nicht erhitzt, lange unverändert, aber wird dann braungelb, auch schweflige Säure röthet und entfärbt dann. Flüchtige Oele färben beim Schütteln den blauen Aufguss roth und entfärben ihn dann. — Starker Weingeist zieht kein Blau aus, nur aus röthlich-blauen Blumen ein Rosenroth. HÜNEFELD (*J. pr. Chem.* 9, 217).

Blaue und rothe Blumen oder Früchte werden durch Schwefligsäuregas im Dunkeln oder bei Lichtzutritt auch bei Abwesenheit von Sauerstoff gebleicht. Alle solche Körper, welche die schweflige Säure in Schwefelsäure verwandeln, wie Ozon, ozonhaltige Flüssigkeiten, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoffsuperoxyd, stellen die Farbe wenigstens vorübergehend wieder her, auch Schwefelwasserstoff bewirkt dieses, indem er die schweflige Säure zersetzt, heisser Wasserdampf und verdünnte Mineralsäuren, indem sie die schweflige Säure austreiben. — Gelbrothe Blumen werden in schwefliger Säure gelb; sie nehmen bei Zerstörung oder Entfernung der schwefligen Säure ihre gelbrothe Farbe wieder an. Da ihr rother Farbstoff gebleicht wird, ihr gelber nicht, so lässt schweflige Säure letzteren, wo er vorhanden, auch in rein rothen Pflanzentheilen erkennen. SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* 53, 321 und 54, 76).

Veilchen, Iris und Paeonien färben Weingeist wenig, aber verlieren selbst ihre Farbe. Auch der mit kochendem Wasser bereitete Auszug ist wenig gefärbt, aber wird wie der weingeistige durch Säuren lebhaft geröthet. Er lässt sich durch Aufguss weisser Blumen leichter wie durch Wasser entfärben. FILHOL.

Viele Blumen werden durch Alkalien grün, andere blau. Der mit Ammoniak versetzte Aufguss von *Pelargonium zonale* (und *inquinans*, sowie der rothen Paeonien) bleibt tagelang blau, der Aufguss der Veilchen wird grün, dann rasch gelb. Die wenig gefärbte Tinctur der rothen Paeonien wird durch Ammoniak grün, aber blau wenn man vorher Säure hinzugesetzt hatte. FILHOL (*Compt. rend.* 39, 194; 50, 1182).

Der Aufguss der blauen Blumen des Rittersporns wird durch Hydrothionwasser in 14 Tagen nicht entfärbt. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 16, 314).

Der blaue Saft der Veilchen wird in verschlossenen, im Dunkeln bewahrten Gefässen röthlich, an der Luft wieder blau. GEHLEN (*Scher. J.* 10, 119). Er wird durch die meisten starken Säuren geröthet, schweflige Säure färbt den rothen Saft wieder blau. PLANCHE (*Ann. Chim.* 60, 253). Sie bildet mit dem blauen Saft eine farblose Verbindung, welche durch stärkere Mineralsäuren geröthet, durch Alkalien gegrünt wird. GROTTHUSS (*N. Gehl.* 7, 699). Borsäure, sowie einige Metallsalze grünen das Veilchenblau. MURRAY (*Schw.* 33, 487). Alkalien färben das Blau grün und bald unter Fällung und Zersetzung gelb und braun, wobei Sauerstoff aufgenommen wird. CHEVREUL. Barythaltiges Wasserstoffsuperoxyd grünt Veilchensaft und entfärbt ihn in 24 Stunden völlig. CHEVREUL (*Compt. rend.* 55, 737). Das Blau ist leicht mit blassrother Farbe in Weingeist löslich. GEHLEN.

Die Blumen von *Mirabilis Jalappa* färben Wasser schwach roth, Weingeist, welcher sie entfärbt, stark. Aether zieht aus den frischen Blumen nur einen gelben Farbstoff, während sich der rothe in Verbindung mit dem Wasser der Blumen absetzt. Dieser rothe Niederschlag durch Waschen mit Aether, Auflösen in Weingeist und Fällen mit Aether gereinigt, löst sich leicht in Wasser, wird durch Chlor schnell zerstört, durch Säuren lebhafter roth gefärbt, jedoch durch Mineralsäuren bald in Gelb übergeführt, sowie auch Alkalien gelb färben. Roux (*J. Pharm.* 11, 510; *N. Tr.* 12, 2, 100).

Rothe Verbenen und *Anemone hortensis* färben Weingeist violettroth, durch Ammoniak wird die Tinctur weinfarben, etwas ins Grüne. Trocknes Thonerdehydrat färbt sich in derselben gelblich, die darüberstehende Flüssigkeit wird durch Säuren schön roth, durch Basen rein blau. Filhol.

Die Farbstoffe der folgenden Blumen kommen mit dem Blumenblau insofern überein, als sie durch Säuren geröthet, durch Alkalien (zum Theil anfangs blau) grün oder gelbgrün gefärbt, durch Bleizucker gelbgrün gefällt werden. So verhält sich der Farbstoff von *Alcea rosea*, *Amaryllis speciosa*, der Artischoken (S. auch beim Blattgrün), Astern, von *Bellis perennis*, Schübler u. Franck, *Borago officinalis*, Lampadius, Schübler u. Franck, von *Campanula Trachelium*, *Cheiranthus incanus*, *Cichorium Intybus*, *Dahlia pinnata* (welchen Alkalien in kleinster Menge grünen, Payen), *Delphinium Ajacis*, *Digitalis purpurea*, *Gentiana Pneumonanthe*, Gichtrosen, Granatblüthen, Schübler u. Franck, blauen Hortensienblüthen [derjenige aus rothen bläut sich mit verdünnten Alkalien, Schübler u. Lachenmeyer (*J. pr. Chem.* 1, 46)], *Hemerocallis coerulea*, blauen Hyacinthen, Lavendel, *Linum perenne*, *Lythrum Salicaria*, Schübler u. Franck, von *Malva sylvestris*, der gegen Alkalien sehr empfindlich ist, Chevallier (*J. Chim. méd.* 10, 407), Payen u. Chevallier (*J. Pharm.* 8, 483), Nelken, Rosen, *Veratrum nigrum* und Veilchen. Schübler u. Franck.

In folgenden Fällen scheint der Farbstoff vom Blumenblau abzuweichen.

Die Blüthen der *Aloe* halten ein Roth, welches sich wenig in Wasser und Aether, leicht in Weingeist löst, durch Säuren und Basen nicht verändert wird und schön rothe Lacke bildet. Filhol.

Die hochorangerothen Blüthen von *Cacalia coccinea* halten einen harzigen Farbstoff, in Aether, nicht in Wasser und Weingeist löslich, sowie einen zweiten extractiven, in Wasser und Weingeist löslichen, der in dünnen Lagen goldgelb, in dickeren braungelb erscheint, durch Säuren heller, durch Alkalien dunkler gefärbt, durch Bleiessig und Bleizucker schön gelb gefällt wird. Elsner (*Schw.* 65, 169).

Die rothen Kelchblätter von *Calycanthus floridus* sind im Innern grün, die obere sehr dünne Schicht ist dunkelroth. Uebergiesst man sie mit Aether, so lagert sich unter dem farblosen Aether eine dunkelkermesinrothe Schicht, welche bei freiwilligem Verdunsten einen grünen Rückstand lässt, der sich mit Säuren prächtig röthet. Auch Weingeist entzieht das Calycanthroth und lässt die Blätter grün zurück, die Tinctur wird bald weingelb, durch Säuren wieder roth, beim Neutralisiren vorübergehend grünviolett, nach einigen Stunden farblos. J. Müller (*N. Br. Arch.* 40, 146).

Die Blüthen von *Cactus speciosus* halten gegen 30 Proc. Farbstoff. Sie geben denselben weder an Aether noch an absoluten Weingeist ab, Weingeist von 60 bis 70 Proc. entzieht ihnen karminrothen Farbstoff, worauf durch Behandeln des Rückstandes mit Aetherweingeist noch 5 bis 10 Proc. scharlachrother Farbstoff erhalten werden, beide in Wasser löslich. Vogel (*Ann. Pharm.* 5, 205).

Der rothe Farbstoff von *Cactus speciosissimus*, *Phyllanthus* u. a. Arten lässt sich durch essigsäure- oder salzsäurehaltiges Wasser ausziehen. Der schön blaurothe Auszug wird durch schweflige Säure nicht gebleicht und verhält sich somit verschieden vom Blau oder Roth aller anderen Blüthen. Er wird durch ein beleuchtetes Gemenge von schwefliger Säure und Sauerstoff (wie Indigblau) gebleicht und völlig zerstört. Schönbein (*J. pr. Chem.* 53, 321). Buchner

(*Repert.* 56, 156) fand den Farbstoff der Blüthen von *Cactus flagelliformis* und *Phyllanthus* leicht in Wasser und Weingeist löslich, und hielt ihn für Anthocyan mit Anthoxanthin.

Die reifen, blass purpurrothen Früchte der *Cactus Opuntia* geben viel schön rothen Saft, aus dem damit geschüttelter Aether oder absoluter Weingeist keinen Farbstoff aufnimmt. Kocht man den Saft mit Weingeist von 80 Proc., so färbt sich dieser sogleich dunkelroth, ohne allen Farbstoff zu entziehen, nach dem Abgiessen der Destillation unterworfen, färbt sich die Tinctur nach kurzem Sieden gelblich, ohne dass Säuren die rothe Farbe wiederherstellen. Auch die wässrige Lösung des Roths bräunt sich beim Eindampfen. Die conc. wässrige Lösung des rothen Safts färbt sich mit salzsaurem Zinnoxydul violett ohne Niederschlag, sie wird durch Alaunlösung nicht gefällt. Also ist der Farbstoff der Früchte sehr veränderlich und verschieden vom Carmin. Wittstein (*Repert.* 72, 1).

Rother harziger Farbstoff des Hypericums. Hypericumroth. — Zieht man die von den Kelchen getrennten und getrockneten Blüthen mit absolutem Weingeist aus und dampft ab, so hält der weiche Rückstand das Roth neben flüchtigem Oel. — Zieht man zuerst mit Wasser, dann mit wässrigem Weingeist aus, trocknet die ausgezogenen Blüthen stark und entzieht ihnen durch Aether den Farbstoff, so bleibt derselbe beim Verdunsten von chamillenartigem Geruch, als blutrothes Harz zurück. Schmilzt unter 100°, liefert bei der trocknen Destillation kein Ammoniak. Löst sich nicht in Wasser und verdünnten Säuren. Wird von wässrigem Ammoniak, Kali oder Natron grün gefärbt und gelöst; die gesättigte Lösung ist bei auffallendem Lichte roth, nach dem Verdünnen im durchscheinenden Lichte wieder grün. Die ammoniakalische Lösung lässt beim Abdampfen neutrales blutrothes Harz von Hypericumgeruch, in Wasser mit gelber Farbe löslich, mit Kali Ammoniak entwickelnd. — Das Roth verbindet sich auch mit erdigen Alkalien, Erden und schweren Metalloxyden, seine weingeistige Lösung fällt den in Weingeist gelösten salzsauren Kalk, Bleizucker und das salzsaure Eisenoxyd. — Löst sich Weingeist, leichter noch in Aether mit weinrother bis dunkelblutrother Farbe, in flüchtigen und in erwärmten fetten Oelen. Buchner (*Repert.* 34, 233). Nach Marquart ist der Farbstoff der frischen Blüthe ein Gemenge von Anthocyan und Anthoxanthin, durch Ausziehen mit Weingeist und Behandeln des Rückstandes mit Wasser trennbar.

Der Farbstoff der Blumen von *Lobelia fulgens* und *splendens* ist carminroth und grösstentheils in Wasser löslich, hält jedoch etwas rothen harzigen Farbstoff beigemengt. John (*Chem. Schriften* 4, 115).

Der blaue Farbstoff des schwärzlichen Tulpenpollens ist in Wasser und Weingeist löslich, seine Lösung wird durch Säuren und Silbersalpeter geröthet, durch Kalkwasser und Bleizucker smaragdgrün, durch salpetersaures Quecksilberoxydul veilchenblau gefällt. John (*Schw.* 12, 244).

Roeadinsäure und *Klatschrosensäure* bilden nach Leo Meier den rothen Farbstoff der Blüthe von *Papaver Rhoeas.* — Die rothen Blumenblätter von *Papaver Rhoeas* werden nach Smithson (*Schw.* 32, 421) durch Kali gegrünt, durch Ammoniak und kohlensaures Natron nicht verändert, die von *Papaver dubium* nach Wahlenberg durch Alkalien gebläut. Auch Filhol (*Compt. rend.* 39, 194) findet, dass der Farbstoff des wilden Mohns vom Blumenblau zu unterscheiden ist.

a. *Rhoeadinsäure.* — Man schlägt aus dem kochend dargestellten wässrigen Auszuge der Blüthe durch Bleizuckerlösung oder durch Kochen mit kohlensaurem Bleioxyd rhoeadinsaures Bleioxyd nieder, befreit dasselbe durch Auswaschen, 5 bis 6 Mal wiederholtes Zerlegen und Wiederfällen von anhängender Klatschrosensäure und scheidet durch kochende weingeistige Schwefelsäure die Rhoeadinsäure vom Bleioxyd, wobei man einen kleinen Theil des Bleisalzes unzersetzt lässt. Beim Verdunsten des weingeistigen Filtrats bleibt die Säure zurück. — Wendet man Hydrothion zur Zerlegung des Bleiniederschlages an, so wird die Säure ziegelroth, also schon verändert erhalten.

Schön dunkelrothe, glänzende amorphe Masse. Schmeckt rein sauer, röthet Lackmus. — Liefert bei der trocknen Destillation kein Ammoniak. Die wässrige Säure wird durch Chlor oder durch heisse Salpetersäure gelblich. Heisses Vitriolöl verkohlt die trockne Säure, Abdampfen mit überschüssigem Kali bildet eine dunkelbraune Masse.

Die Säure löst sich leicht in Wasser, dasselbe stark roth färbend, die Lösung im leicht bedeckten Gefässe der Luft und Sonne ausgesetzt, bleibt 3 Wochen unverändert. — Die wässrige Lösung wird durch Kalk- und Barytwasser violett gefärbt ohne Niederschlag, ebenso durch Ammoniak oder kohlensaures Kali, aus dem sie Kohlensäure austreibt.

Die Salze der Rhoeadinsäure sind blau oder blaugrau, amorph. Sie werden durch Neutralisiren der Säure mit der Base oder durch doppelte Zersetzung erhalten und sind bis auf diejenigen der schweren Metalloxyde in Wasser löslich. Schwefelsäure scheidet aus ihnen die Säure unverändert.

Die Säure löst sich in wässrigem und absolutem Weingeist, nicht in Aether.

b. *Klatschrosensäure.* — Wird das heisse Infusum der Klatschrose mit kohlensaurem Bleioxyd gekocht, vom rhoeadinsauren Bleioxyd abfiltrirt und das violette, bleifreie Filtrat verdunstet, so bleibt ein Gemenge von Klatschrosensäure und Kalksalzen, aus welchem man durch vorsichtig zugesetzte Schwefelsäure den Kalk als Gips fällt. Man verdunstet, kocht den Rückstand mit Weingeist von 60 Proc. aus, filtrirt vom Gips und Gummi ab und verdunstet, wo die Säure noch etwas gipshaltig als schön rothe glänzende amorphe Masse zurückbleibt. Geruchlos, schmeckt und reagirt schwach sauer. — Liefert bei der trocknen Destillation kein Ammoniak. Die Säure ist zerfliesslich, ihre wässrige Lösung rosenroth. Sie bildet bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure einen dunklen Absatz. — Färbt sich mit Alkalien, Baryt- und Kalkwasser violett ohne Niederschlag, auch durch Bleizucker, salzsaures Eisenoxyd, essigsaures Kupferoxyd und salpetersaures Silberoxyd wird die Säure nicht gefällt. —

Löst sich nicht in Aether und absolutem Weingeist, leicht in kochendem Weingeist von 60 bis 80 Proc. Ihre Lösung fällt weder Gerbstoff noch Leim. Leo Meier (*Repert.* 91, 346).

2. Blauer und rother Farbstoff der Beeren.

Nicht alles Roth der Beeren ist durch Säuren geröthetes Blumenblau, einiges auch in möglichst neutralem Zustande roth. — In den meisten Fällen werden die Säfte oder Tincturen durch Säuren hellroth, durch kohlensaure Alkalien blau, durch reine Alkalien (blau dann) grün gefärbt, durch Bleizucker blau gefällt. So verhalten sich Brombeeren, John (*Chem. Schr.* 4, 177), Schübler u. Franck, Himbeeren, Schübler u. Franck, Maulbeeren, Smittson (*Phil. Transact.* 1818, 1), die Früchte von *Prunus Mahaleb*, Payen u. Chevallier (*J. Pharm.* 8, 489), die Beeren von *Actea spicata*, Wahlenberg, Heidelbeeren, Hollunderbeeren, A. Vogel (*Schw.* 20, 416), Schübler u. Franck, Beeren von *Sambucus canadensis*, Cozzens, von *Sambucus nigra*, Chevallier (*J. Pharm.* 6, 177), Tollkirschen, Melandri (*Ann. Chim.* 65, 223), Beeren von *Rhamnus Frangula* und *cathartica*. Smithson. Schübler u. Franck. Der violette Farbstoff der Beeren von *Sambucus Ebulus* stimmt mit dem Anthocyan überein. Enz (*Pharm. Viertelj.* 8, 509).

Der Saft der *schwarzen Kirschen* und der *Johannisbeeren* wird nach Smithson ebenfalls durch reine Alkalien grün, durch kohlensaure blau. Er ist nach Berzelius auch im möglichst neutralen Zustande roth. — Digerirt man den Saft von Kirschen oder schwarzen Johannisbeeren mit feingepulverter Kreide, um Citronensäure und Aepfelsäure, dann mit wenig Kalk, um einfach-äpfelsauren Kalk zu fällen, mischt zum Filtrat wenig Bleizucker, beseitigt den vielleicht noch äpfelsäurehaltigen Niederschlag und fällt das Filtrat mit mehr Bleizucker, so hält der erzeugte grüne Niederschlag allen noch gelösten Farbstoff. Man wäscht ihn bei möglichstem Luftabschluss mit Wasser, zerlegt ihn durch Hydrothion, verdunstet

das Filtrat im Vacuum neben Vitriolöl, löst den Rückstand in absolutem Weingeist, wodurch an der Luft veränderter Farbstoff und Pectinstoffe zurückbleiben und verdunstet die weingeistige Lösung, zuletzt im Vacuum. — Auch kann man aus dem Saft der Beeren zuerst durch Bleizucker citronensaures and äpfelsaures Bleioxyd fällen, dann aus dem Filtrat den Farbstoff durch Bleiessig.

Schön rothe, durchscheinende, glänzende Masse. — Geht beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung zum Theil in einen weniger in Wasser und Weingeist löslichen rothbraunen Stoff über, der sich in Alkalien mit dunkelbrauner Farbe löst. Die grünen neutralen Lösungen des unveränderten Farbstoffs in Alkalien gehen an der Luft in die braune Verbindung des veränderten über.

Löst sich nach allen Verhältnissen in Wasser. Wenig, zur vollständigen Fällung ungenügende Kalkmilch fällt einen Theil mit graugrüner Farbe, während der Rest mit rother, doch etwas veränderter Farbe gelöst bleibt. — Der durch Bleiessig entstehende grüne Niederschlag hält sich nach dem Waschen und Trocknen jahrelang unverändert.

Löst sich in Weingeist nach allen Verhältnissen, nicht in Aether. Berzelius (*Ann. Pharm.* 21, 262; *Pogg.* 42, 481).

Der rothe Farbstoff der *Erdbeeren* wird aus dem Saft erhalten. Man fällt Pectin durch Weingeist, Aepfelsäure durch vorsichtigen Zusatz von Bleizucker, dann durch mehr Bleizucker den Farbstoff. Derselbe grünt sich mit Kali, wird durch weingeistigen Bleizucker anfangs blau, dann rosenroth gefällt. Schweizer. Er verhält sich nach Wittstein wie Cissotannsäure (VII, 932). Im veränderten Zustande erhält man ihn durch Ausziehen der mit Aether erschöpften Nüsschen mit Weingeist, dann nicht mehr in Wasser löslich. Schweizer (*Schweiz. Apoth. Mitth.* 1851, 169; *Pharm. Viertelj.* 2, 425). — Ueber den Saft der Beeren von *Phytolacca decandra* s. Braconnot (*Ann. Chim.* 62, 81).

Die reifen Früchte von *Arbutus Unedo* halten einen Farbstoff, der sich mit Alkalien violett, mit Säuren gelb färbt. Filhol (*Compt. rend.* 50, 1185).

Der Farbstoff der rothen oder *schwarzen Weinbeerenschalen* ist das VII, 431 beschriebene Oenolin. S. auch Bizio (*Brugn. Giorn.* 17, 473). Nees v. Esenbeck (*Br. Arch.* 20, 193).

Farbstoff der Beeren von Ligustrum vulgare. Ligulin. Nicklès. — Reinsch zieht die zerquetschten Beeren mit Weingeist aus, dampft die Tinctur ab, befreit das Extract mit Aether von Oel, Wachs und Riechstoffen und löst den rückbleibenden Farbstoff in Weingeist. Die prächtig dunkelrothe Tinctur trübt sich auf Zusatz von Aether und setzt in 3 bis 4 Tagen den Farbstoff als rothbraune Masse mit untermischten Krystallen ab. Löst sich mit blutrother Farbe in Wasser, aber wird bald braunroth. Reinsch (*Jahrb. pr. Pharm.* 16, 389). — Nicklès fällt den filtrirten Saft der Beeren mit Bleizucker, wäscht und zerlegt den Niederschlag mit Hydrothion. Die Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit Aether gewaschen und wieder aus weingeistiger Lösung mit Bleizucker gefällt, worauf man das Bleisalz wie oben zerlegt. So wird der Farbstoff nach Reinsch weniger rein und nicht mehr völlig löslich in Wasser erhalten. — Das Ligulin ist stickstofffrei, es verkohlt beim Erhitzen, bei unvollständiger Verkohlung hat der Rest keine Veränderung erlitten. Es löst sich in Wasser mit kermesinrother Farbe, auch 48-stündiges Kochen mit Wasser verändert nicht. Es wird durch schweflige Säure bei 6-wöchentlicher Berührung nicht verändert, durch kalte concentrirte Säuren nicht zersetzt. — Ammoniak führt es bald in eine gelbe Materie über, 2-fach-kohlensaurer Kalk färbt die Lösung blau, Alkalien und kohlensaure Alkalien grünen sie, beim Stehen tritt Aufnahme von Sauerstoff und Zersetzung ein. Chlorcalcium und salpetersaures Zink färben Ligulin blau, essigsaure Thonerde färbt schön blauviolett, erst beim Kochen fällt ein blauer Lack nieder, nicht durch Essigsäure, aber durch Tartersäure, Citronsäure und Mineralsäuren mit rother Farbe zu lösen. Das blaue Bleisalz hält 21,5 bis 23 Proc. C, 1,89 bis 2,58 H. Das Ligulin löst sich in Weingeist, nicht in Aether, es wird nicht durch Leim gefällt. Die herbstlichen Beeren halten es im unlöslichen Zustande. Nicklès (*N. J. Pharm.* 35, 328).

Den gestossenen, gepressten und gewaschenen Beeren von *Taxus baccata* entzieht Aether eine carminrothe Materie, in Weingeist, nicht in Wasser löslich. Chevallier u. Lassaigne (*J. Pharm.* 4, 558).

Cacaoroth nennt Tuchen (*Ueber die organ. Bestandth. des Cacao.* Gött. 1857; Ausz. *Lieb. Kopp* 1857, 531) einen aus dem wässrigen Absud des Cacao durch Bleizucker fällbaren rothen Farbstoff, den er aus dem Bleiniederschlage durch Hydrothion schied. Derselbe löst sich in Wasser und Weingeist, färbt Eisensalze grün und geht durch Oxydation in eine Gerbsäure über. — Der Farbstoff der Cacaobohnen ist nicht in den frischen Bohnen enthalten, sondern bildet sich erst später in ihnen, er wird durch verdünnte Essigsäure aus den zerkleinerten Bohnen ausgezogen, zugleich mit etwas Albumin, welches durch wiederholten Zusatz von Weingeist und Verdampfen der Essigsäure abgeschieden werden kann. In den Bohnen, namentlich in den s. g. gerotteten ist der Farbstoff mit Albumin verbunden enthalten, eine solche Verbindung erhält man durch wiederholtes Ausziehen der Bohnen mit verdünnter Natronlauge und Fällen des Filtrats mit Salzsäure als voluminösen braunen Niederschlag. Der neutrale violette Auszug der Bahiabohnen wird durch Alkalien dunkler, grünlich, durch Säuren geröthet, er giebt mit alaunhaltender Leimlösung, sowie mit Eiweiss reichliche wenig gefärbte Niederschläge, mit Eisenoxydsalzen schwarze, mit den meisten anderen Metallsalzen gefärbte Fällung, wobei auch die überstehende Flüssigkeit gefärbt bleibt; vollständig wird der Farbstoff durch Bleizucker gefällt. Aus diesem Niederschlage durch Hydrothion geschieden, ist er stickstofffrei und leicht zersetzbar. A. Mitscherlich (*Der Cacao u. d. Chocolade*, Berlin 1859; Ausz. *Lieb. Kopp* 1859, 593).

Einige *Wurzeln* enthalten blaue oder rothe Farbstoffe, welche mit dem Blau der Blumen übereinzukommen scheinen.

Der rothe Farbstoff der rothen Rübe (*Beta vulgaris*) ist sehr veränderlich. Werden die unter 50° getrockneten Wurzeln mit kaltem Wasser ausgezogen, so fällt Bleizucker aus dem Auszuge rothen Lack, den man mit Wasser auskocht, mit Weingeist von 70 Proc. übergiesst und mit wässriger Kleesäure auf 60° erwärmt. Das schön rothe Filtrat unter 50° abgedampft, lässt rothen Rückstand, durch wiederholtes Behandeln mit absolutem Weingeist von verändertem, gelbem Farbstoff (Meier's *Xanthobetinsäure*) zu befreien, während der rothe Farbstoff (Meier's *Erythrobetinsäure*) ungelöst bleibt Letzterer lässt sich durch langsames Verdunsten seiner Lösung krystallisch erhalten. Er wird auf vielfache Weise in einen braunen und in einen gelben Stoff (Xanthobetinsäure) zersetzt, löst sich sehr leicht in Wasser, nicht in Aether und absolutem Weingeist. Seine Bleiverbindung wird beim Trocknen grau oder braun, sie liefert, auch wenn sie im feuchten Zustande mit Hydrothion zerlegt wird, ein farbloses Filtrat. — Die Xanthobetinsäure wird aus stark getrockneten und dadurch braungewordenen rothen Rüben in ähnlicher Weise erhalten. Sie ist schön rothgelb, glänzend, amorph, leicht löslich in Wasser und absolutem Weingeist, schwierig löslich in Aether. Leo Meier (*Repert.* 95, 157).

Der Saft der rothen Rübe wird durch Salzsäure und Zink oder durch Hydrothion-Ammoniak entfärbt, in beiden Fällen erscheint die Farbe an der Luft nicht wieder. Kuhlmann (*Ann. Pharm.* 9, 286).

Der rothe Farbstoff der *Runkelrübe* löst sich in Kalkwasser zu einer gelblichen Flüssigkeit, die durch Säuren, auch durch Kohlensäure wieder geröthet wird, der rothe Saft fällt Bleizucker roth. Vogel. — Der Farbstoff wird durch verdünnte Säuren nicht sogleich verändert, durch Alkalien gelb gefärbt; er löst sich leicht in Weingeist von 25° B., nicht in solchem von 40°. Payen (*J. Chim. méd.* 1, 387.)

Die rothe Schale der Wurzel von *Raphanus sativus* wird beim Abschaben mit einem eisernen Messer blau, sie giebt beim Auspressen einen blauen Saft, der durch Säuren geröthet, durch Alkalien gegrünt wird. So verhält sich auch die Schale der Wurzel von *Raphanus vulgaris* gegen Säuren und Akalien, Descharmes (*J. Phys.* 96, 136); die Farbe violetter Kartoffeln, Reinsch (*Jahrb. pr. Pharm.* 14, 100), der Bataten, Payen u. O. Henry, gehört hierher.

Aus der Wurzel von *Atropa Belladonna* wird ein Farbstoff erhalten, nach HÜBSCHMANN derselbe, welcher die Beeren färbt. Man zieht die Wurzel mit Weingeist von 90 Proc. aus, destillirt und behält als Rückstand einen braungelben sauren Syrup mit Harz. Man entfernt letzteres, vermischt den Syrup mit Ammoniak und filtrirt, wo auf dem Filter wenig schwarze Körner bleiben, die man in Säuren löst, mit Ammoniak fällt und mit Wasser und Weingeist wäscht. Das so erhaltene schwarze Pulver, HÜBSCHMANN's *Atrosin*, löst sich nicht in Wasser, Weingeist und Aether, in verdünnten Mineralsäuren und wässriger Tartersäure mit schön rother Farbe. HÜBSCHMANN (*Schweiz. Pharm. Zeitschr.*; *N. Jahrb. Pharm.* 19, 369).

3. Blattroth.

Das *Roth der herbstlich gerötheten Blätter*, *Blattroth*, *Erythrophyll* von BERZELIUS wird nach MACAIRE-PRINCEP aus dem zuvor in Blattgelb umgewandelten Blattgrün durch fortgeschrittene Veränderung gebildet. Es ist auch nach WITTSTEIN als ein unter dem Einflusse des Sonnenlichtes erzeugtes Umwandlungsproduct des Blattgrüns anzusehen und bildet seine Cissotannsäure (VII, 932). — Nach SCHÜBLER u. FRANCK halten herbstlich geröthete Blätter Blattgelb und einen blauen extractiven, durch Säuren gerötheten Farbstoff, was BERZELIUS' Versuche widerlegen. CHATIN u. FILHOL (*Compt. rend.* 57, 39) scheinen einiges Blattroth für einerlei mit FREMY's Cyanin (VII, 1421) zu halten.

Das Blattroth findet sich in den Blättern solcher Pflanzen, welche rothe Früchte tragen, namentlich in denen von *Sorbus aucuparia*, *Prunus Cerasus*, *Ribes rubrum*, *Berberis vulgaris* und ist dem Roth der Früchte nahe verwandt. BERZELIUS. Doch können auch Pflanzen, deren Beeren nicht roth werden, herbstlich geröthete Blätter zeigen, welche Färbung auch ausser Zusammenhang mit dem Absterben der Blätter steht. H. MOHL.

Die herbstlich rothen Blätter von *Rhus Coriaria*, *Pyrus communis*, die Kelche von *Salvia splendens* geben an heissen Weingeist ein rothes Harz ab, welches durch Alkalien grün, durch Säuren wieder roth gefärbt wird, nicht in Oelen löslich. MACAIRE-PRINCEP. — Die herbstlich braunen Blätter der Hainbuche werden in Kalilauge nicht grün. GMELIN. — Der Absud der Blätter von *Vitis hederacea* wird durch Essigsäure geröthet, er giebt mit Bleizucker einen violetten Niederschlag, den Kali grünt ohne ihn zu lösen. Wird der Absud mit überschüssigem Bleizucker versetzt, so ist der entstehende Niederschlag grün, wird allmählich Bleiessig eingetropft, so entsteht ein violetter Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Bleizuckerlösung übergossen grün wird. LEBRIP (*J. Chim. méd.* 23, 188). Vergl. VII, 932.

BERZELIUS' Blattroth wird aus gerötheten Blättern von Kirschen und besonders von Johannisbeeren erhalten. Man zieht die Blätter mit Weingeist aus, destillirt den Weingeist ab, filtrirt die zurückbleibende rothe Flüssigkeit von Harz und Fett ab, vermischt mit Wasser, was ohne Trübung erfolgt, und fügt Bleizucker hinzu, so lange der entstehende, anfangs grasgrüne Niederschlag noch beim Stehen graubraun wird. Man filtrirt, wenn die Farbe des Niederschlages sich nicht mehr verändert, fällt das Filtrat vollständig mit Bleizucker, wäscht den schön grünen Niederschlag auf dem Filter, zerlegt ihn durch Hydrothion und verdunstet die Lösung im Vacuum. Aus der mit Bleizucker ausgefällten Flüssigkeit schlägt Bleiessig noch etwas Blattroth nieder. — Dunkler und mehr blutroth als der rothe Farbstoff der Kirschen, welchem er übrigens gleicht. Bildet beim Verdunsten seiner Lösungen einen hell rothbraunen Absatz, welcher mit Basen hellrothbraune Verbindungen eingeht. Das unveränderte Blattroth löst sich in Wasser und Weingeist, es bildet mit Basen grüne oder gelbe Verbindungen, während die der Beerenfarbstoffe grün oder blau sind. Wird die wässrige Lösung des Blattroths zur Hälfte mit Kalkwasser gefällt, so ist die über dem grünen Niederschlage stehende Flüssigkeit roth, nicht aber blau, wie es der Fall sein würde, wenn das Blattroth ein durch Säuren gerötheter blauer Farbstoff wäre. BERZELIUS (*Ann. Pharm.* 21, 265; *Pogg.* 42, 428).

Der *braune Kohl* hält einen Farbstoff, der mit dem der Veilchen übereinzukommen scheint, durch Säuren geröthet, durch Alkalien gegrünt wird. Metallsalze, sowie Borsäure färben den frischen Saft grün, den durch Säuren gerötheten blau. Murray. Kohlensäure und andere Säuren färben den grünen alkalischen Saft blau. Bowen (*Schw.* 43, 382). Robinet u. Guibourt. — Hydrothion durch den Saft geleitet färbt ihn grün, Wolffgang (*Scher. N. Bl.* 1, 177), Hydrothion-Ammoniak oder Eisenoxydul entfärben den durch Alkalien gegrünten Saft. Kuhlmann (*Ann. Pharm.* 9, 286).

Wäscht man das aus dem ausgepressten Safte der Blätter von *Antidesma alexiteria* niederfallende Satzmehl mit kaltem Wasser aus, so zieht darauf warmer Aether eine violette Farbe aus demselben, die durch Alkalien grün, durch Säuren roth wird. Ridolfi (*Brugn. Giorn.* 17, 472). — Das Kraut von *Mercurialis perenne* hält einen an der Luft sich bläuenden Saft, durch Säuren zu röthen. Runge. — Der Saft von *Orobus niger* und *Polygonum aviculare*, sowie der Milchsaft von *Boletus lactifluus* bläut sich erst an der Luft. Runge.

Auch der aus den Blättern der *Aloe succotrina* gepresste, fast farblose Saft, färbt sich an der Luft auch bei Lichtabschluss allmählich roth, zuletzt lebhaft pupurviolett, Säuren röthen den Saft und fällen den Farbstoff. Guyton-Morveau. Fabroni (*Scher. J.* 2, 517 und 546).

Der rothe Farbstoff der Wurzelrinde von *Lithospermum arvense*, das Roth des spanischen Pfeffers, das Chicaroth und das Nucin sind beim Alkannaroth (VII, 1443) abgehandelt.

C. *Grüne Farbstoffe.*

Blattgrün.

Proust. *A. Gehl.* 1, 490.
Vauquelin. *Ann. Chim.* 83, 42.
John. *Chem. Schriften* 4, 161; 5, 26.
Pelletier u. Caventou. *Ann. Chim. Phys.* 9, 194; *J. Pharm.* 3, 486; *N. Tr.* 3, 2, 313.
Macaire-Princep. *Mem. de la Soc. de Phys. et d'hist. natur. de Génève* 4, 43; *N. Tr.* 18, 2, 226.
Marquart. *Die Farben der Blüthen.* Bonn 1835.
Berzelius. *Ann. Pharm.* 27, 296.
Mulder. *J. pr. Chem.* 33, 478.
Verdeil. *Compt. rend.* 33, 689; *J. pr. Chem.* 55, 187.
L. Pfaundler. *Ann. Pharm.* 115, 37.
Fremy. *Compt. rend.* 50, 405; *N J. Pharm.* 37, 241; *J. pr. Chem.* 87, 319.
Ludwig u. Kromayer. *N. Br. Arch.* 106, 164.

Harziges Blattgrün. Einhof's *Pflanzenwachs*, Pelletier's *Chlorophyll*, Macaire-Princep's *Chromule verte.*

Während die älteren Chemiker verschiedenartige, aus verschiedenen Pflanzen durch Weingeist oder Aether ausgezogene, aber durch Blattgrün grün gefärbte Stoffe als Blattgrün beschrieben, stellte Berzelius den grünen Farbstoff der Blätter im reineren Zustande dar. Auch dieses Blattgrün ist nach Fremy's Untersuchungen noch als ein Gemenge eines blauen und eines gelben Farbstoffs zu betrachten.

Ausserdem sind folgende Ansichten aufgestellt.

a. Das Blattgrün ist dem Blutroth sehr ähnlich und hält Eisen als wesentlichen Bestandtheil. Verdeil. Wurzeln, Samen und weisse Pflanzentheile halten Eisen als Eisenoxydul, welches beim Grünwerden der Pflanzentheile in Oxyd übergeht und sich als solches in den gerötheten Pflanzentheilen, im Blattgrün neben Oxydul findet. E. Risler (*Lieb. Kopp* 1859, 560, im Ausz. aus *N. Arch. ph. nat.* 6, 206).

b. Das Blattgrün ist eine aus einer farblosen oder schwach gefärbten Verbindung hervorgegangene (vielleicht durch Eisen) gefärbte Substanz, etwa durch

Eisensalze gefärbtes Quercetin, Aesculetin, Luteolin oder ein Zersetzungsproduct des Berberins. Hlasiwetz (*Ann. Pharm.* 112, 96; 115, 45). Pfaundler findet, dass eine durch Eisen gefärbte Quercetinmasse sich verschieden vom Blattgrün aus Gras verhält, doch könnte Hlasiwetz' Ansicht für gewisse Fälle richtig bleiben.

c. Nach Morot ist dem Blattgrün die Formel $C^{18}NH^{10}O^{8}$ zu ertheilen und ist dasselbe von einem Fett, $C^{8}H^{7}O$, begleitet, aus dem es durch Einwirkung von Ammoniak und Kohlensäure gebildet wird. Es vermag weder rothe noch blaue Pflanzenfarbstoffe zu erzeugen. Seine, sowie die Untersuchung Morren's über Chlorophyll und Erythrophyll ist mir nur im Auszuge (*Lieb. Kopp* 1859, 561) bekannt geworden. Kr.

Das Blattgrün ist durch Mischung von Blau und Gelb entstanden und in beide zerlegbar. Schüttelt man durch Weingeist ausgezogenes Blattgrün mit einem Gemenge von 2 Th. Aether und 1 Th. wenig verdünnter Salzsäure, so nimmt der Aether das Gelb auf, während die untenstehende Salzsäure sich schön blau färbt. Mischt man beide Schichten mit Hülfe von Weingeist, so wird die grüne Farbe wieder hergestellt. Den so abgeschiedenen gelben Farbstoff bezeichnet Fremy als *Phylloxanthin*, den blauen als *Phyllocyanin*. Eine weniger vollständige Scheidung beider wird erreicht, wenn man in weingeistiges Blattgrün Thonerdehydrat einträgt und kleine Mengen Wasser zusetzt, wo, so lange die Lösung stark weingeistig ist, ein dunkelgrüner Lack niederfällt, während der Weingeist gelb gefärbt bleibt. Behandelt man den so erhaltenen oder den bei Zusatz von mehr Wasser erhaltenen gelbgrünen Lack mit Aether, Weingeist oder Terpenthinöl, so wird der grüne Farbstoff als Ganzes gelöst; Schwefelkohlenstoff löst vorzüglich das Gelb und lässt den ungelösten Theil dunkelgrün gefärbt zurück. — Basen verwandeln Blattgrün, indem sie das Phyllocyanin in *Phylloxanthin* überführen, in Gelb, welches sich in Weingeist löst und mit Thonerde gelbe Lacke bildet, aus welchen Weingeist, Aether und Schwefelkohlenstoff die gelbe Farbe ziehen. Die weingeistige Lösung dieses Gelb wird durch Salzsäure wieder grün, Aether mit Salzsäure gemischt zerlegt es in Blau und Gelb. Auch das Gelb der jungen Sprossen und lichtbleichen Blätter lässt sich durch Aether und Salzsäure in Blau und Gelb scheiden, es wird durch Salzsäure grün gefärbt. Fremy.

Behandelt man Blattgrün mit Salzsäure, welche eine Spur Salpetersäure hält, so wird eine fast rein blaue Flüssigkeit gebildet. Filhol (*Compt. rend.* 50, 1182).

Aus dem Blattgrün der jungen Weizenblätter werden Phyllocyanin und Phylloxanthin in folgender Weise geschieden. Man coagulirt den ausgepressten, mit Weingeist versetzten Saft, wo das Gerinnsel das Blattgrün einschliesst, filtrirt es ab, wäscht und erschöpft es mit Aether. Der Aether wird abdestillirt, der Rückstand mit kaltem Weingeist gewaschen und in heissem Weingeist gelöst einige Augenblicke mit weingeistigem Kali gekocht, wo sich die grüne Farbe nicht verändert. Durch Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Salzsäure werden ein gelber Niederschlag und eine schön blaue, bei auffallendem Lichte kupferrothe Flüssigkeit erhalten, welche in dem Maasse als der Weingeist verdunstet, dunkelblaue Flocken von Phyllocyanin abscheidet, die zur dunkelblauen spröden Masse eintrocknen. Wird statt dessen die saure blaue Lösung mit Bleiessig gefällt, der grünlichgraue Niederschlag unter Wasser mit Hydrothion zerlegt, so bleibt der Farbstoff beim Schwefelblei. Man wäscht dasselbe mit Aether, um Gelb zu entfernen, erschöpft es mit salzsäurehaltigem Weingeist und verdunstet, wo schön dunkelblaues Phyllocyanin bleibt. Es wird durch Salpetersäure grün, dann orangegelb, durch Salzsäure in weingeistiger Lösung schön blaugrün gefärbt. Im Glasrohr liefert es ein violettes Destillat. Hält bei 100° 50,96 Proc. C, 8,52 H, 7,01 N und 33,51 O, der Formel $C^{34}N^{2}H^{34}O^{17}$ entsprechend. Ludwig u. Kromayer. — Der durch Salzsäure gefällte gelbe Niederschlag bildet nach dem Waschen mit kaltem Weingeist eine gelbe, schmierige Masse. Dieselbe wird durch Digeriren mit Natronlauge nicht verändert, nach Entfernung des Natrons bildet sie mit Wasser eine gelbe Emulsion, deren Farbstoff beim Schütteln mit

Salzsäure und Aether von diesem aufgenommen wird. Beim Verdunsten des Aethers bleibt ein Rückstand, den Schwefelkohlenstoff bis auf Wachs löst und beim Verdunsten als gelbe zähe Masse zurücklässt. Sie färbt sich mit Salpetersäure grün. LUDWIG u. KROMAYER.

Aeltere Untersuchungen. Von Berzelius. — Das Blattgrün ist eine eigenthümliche Substanz, die durch Alkalien und Säuren nicht zersetzt wird, mit ihnen bestimmte Verbindungen eingeht und gleich anderen Farbstoffen durch Licht, Luft und Chlor zerstört wird. Die Blätter halten nicht mehr davon, als die gefärbten Zeuge an Farbstoff. Es wird in 3 verschiedenen Modificationen erhalten.

a. Blattgrün von der Farbe frischer Blätter. Man zieht im August gesammelte, frische, zerquetschte Blätter von *Crataegus Aria* mit Aether aus, destillirt von der dunkelgrünen Tinctur den Aether im Wasserbade fast ganz ab, trennt die Lösung von dem dabei Abgesetzten, übergiesst Letzteres mit absolutem Weingeist und wäscht es damit, so lange dieser noch dunkelgrün abläuft. Die weingeistige Tinctur hält das Blattgrün der ersten Modification, während der abgegossene Aether und der in Weingeist unlösliche Theil des Abgesetzten das Blattgrün der zweiten Modification halten. — Man verdunstet die weingeistige Tinctur zur Trockne, übergiesst den Rückstand mit starker Salzsäure, die wenig dunkle Substanz (*β*) zurücklässt, versetzt das dunkelgrüne Filtrat mit Wasser, so lange Fällung erfolgt und wäscht den Niederschlag nacheinander mit kaltem und kochendem Wasser, wobei Letzteres sich gelb färbt. Das so erhaltene und getrocknete Blattgrün hat schon eine Veränderung erlitten, da es sich in Weingeist und Aether nur schwierig mit schwarzgrüner Farbe löst, daher man dasselbe 12 Stunden mit schwacher Kalilauge digerirt, mit dem doppelten Maass Wasser verdünnt zum Kochen erhitzt, die schön grasgrüne Flüssigkeit vom schwarzen Pulver abfiltrirt und mit Essigsäure schwach übersättigt, wo das Blattgrün in schön grünen Flocken niederfällt, die man sammelt, wäscht und trocknet.

Dunkelgrüne, erdige Masse, zum grasgrünen Pulver zerreiblich. Schmilzt nicht bei 200° und giebt nur eine Spur Feuchtigkeit aus. Beim Auflösen des so erhitzten Blattgrüns in Salzsäure oder Kalilauge bleibt etwas schwarzes Pulver ungelöst, doch ist das Meiste unzersetzt geblieben. — Schmilzt bei der trocknen Destillation, bläht sich auf, lässt zuerst eine Spur Feuchtigkeit, dann ein farbloses Oel nebst rothem, nicht krystallischem Sublimat, darauf ein dunkles Oel übergehen, während völlig verbrennliche Kohle bleibt. Das rothe Sublimat löst sich in Wasser, Salzsäure, Weingeist und Aether, es ist nicht mit Kali verseifbar und verkohlt beim Erhitzen ohne wieder zu sublimiren. — Das Blattgrün wird durch ein Gemenge von Salzsäure mit chlorsaurem Kali entfärbt und in eine fettartige Masse verwandelt, es wird durch Salpetersäure zerstört, bräunt sich mit heissem Vitriolöl und entwickelt schweflige Säure. Die weingeistige Tinctur frischer Blätter wird im Sonnenlichte in einigen Stunden gebleicht; nach einem Versuche scheint hierbei Blattgelb (VII, 1415) zu entstehen.

Blattgrün ist selbst in kochendem Wasser unlöslich. Kaltes Vitriolöl löst es mit prächtig grüner Farbe; die Lösung ist haltbar, ausser beim Erwärmen, sie wird durch Wasser gefällt. Salzsäure von 1,14 spec. Gew. löst es mit tief smaragdgrüner Farbe, meistens unter Zurücklassung von etwas blassgelber fettiger Substanz. Die Lösung wird durch Wasser theilweis, vollständig durch Neutralisiren mit kohlensaurem Kalk gefällt, sie lässt beim Verdunsten das Blattgrün als dunkelgrünen Ueberzug zurück. — Das feuchte Blattgrün löst sich in ätzendem und kohlensaurem Ammoniak, Kali und Natron mit schön grüner Farbe, durch Essigsäure in grossen Flocken fällbar, welche im durchfallenden Licht smaragdgrün erscheinen. Das Trockne lässt beim Lösen in Kalilauge dunklen Rückstand, seine Lösung in Ammoniak und kohlensauren Alkalien ist missfarbig. Die ammoniakalische Lösung des Blattgrüns verliert ihr Ammoniak beim Verdunsten, diejenigen in reinen und kohlensauren Alkalien setzen beim Einengen Blattgrün-Kali ab, in Wasser, nicht in Weingeist löslich. — Kalk- und Barytwasser fällen ammoniakalisches Blattgrün mit hellgrüner Farbe. Das alka-

lische Blattgrün fällt Alaunlösung schön grün, das weingeistige fällt Bleizucker grasgrün.

Blattgrün löst sich wenig in kaltem, reichlicher in kochendem Eisessig, durch Wasser fällbar. Es löst sich in Weingeist mit grasgrüner, das getrocknete nur langsam mit blaugrüner Farbe und wird durch Wasser gefällt. Löst sich in Aether, Terpenthinöl und fetten Oelen. BERZELIUS.

β. Blattgrün von der Farbe trockner Blätter. — Es wird aus frischen Blättern bei der Darstellung von *α* erhalten. Man vermischt die dort erhaltene ätherische Lösung mit dem in Weingeist unlöslichen Bodensatz, dampft ein, löst wieder in Aether und vermischt mit rauchender Salzsäure, welche sich undurchsichtig grün färbt. Man setzt soviel Aether zu, dass nicht aller von der Salzsäure aufgenommen wird, giesst nach dem Schütteln und 24-stündiger Ruhe die tiefgelbe Lösung ab, spült die übrige ätherische Lösung mit wenig Aether ab, erwärmt sie bis zur Verflüchtigung des gelösten Aethers, filtrirt und wäscht das auf dem Filter bleibende Fett mit Salzsäure aus. Die salzsaure Lösung wird mit Wasser vermischt, so lange ein Niederschlag entsteht, filtrirt und mit Marmor gesättigt, wobei das Blattgrün niederfällt. Der durch Wasser erzeugte Niederschlag lässt beim Behandeln mit Salzsäure Blattgrün der 3. Modification zurück, die abfiltrirte salzsaure Lösung (jetzt, weil sie *β* allein enthält, nicht mehr durch Wasser fällbar) ist gleichfalls durch Marmor zu fällen.

Das Blattgrün *β* ist schmutzig gelblich dunkelgrün, wie trockne, lange bewahrte Blätter. Es wird aus seiner salzsauren Lösung nicht durch Wasser gefällt, ausser bei Gegenwart von *α* oder *γ*. Gegen Chlor und Salpetersäure verhält es sich wie *α*, auch gegen Lösungs- und Fällungsmittel meist in derselben Weise, doch sind die Lösungen und Niederschläge anders gefärbt. Seine Lösung in verdünnter Salzsäure wird durch Zink entfärbt. Die Lösungen in Essigsäure, Weingeist und Aether sind in dünneren Lagen graugrün, in dickeren Schichten röthlichblau. BERZELIUS.

γ. Dritte Modification des Blattgrüns. — Wird bei Darstellung von *β* als schwarzer, in Salzsäure von 1,14 spec. Gew. unlöslicher Rückstand erhalten. Man reinigt durch Waschen mit Wasser, Trocknen, Auflösen in kochendem Weingeist, was schwierig erfolgt und verdunstet die dunkelgrüne Lösung im Wasserbade. — Glänzender, bei Tageslichte mehr schwarzer, bei Feuerlicht dunkelgrüner Rückstand. Hart, leicht zum dunkelgrünen Pulver zerreiblich. Zieht an der Luft leicht Feuchtigkeit an und wird knetbar. Löst sich sehr wenig in Salzsäure mit gelber Farbe, nicht durch Wasser fällbar. Löst sich nicht in kalter, wenig in kochender Essigsäure mit schön grüner Farbe, beim Erkalten sich mit grüner Farbe ausscheidend. Löst sich schwierig in Weingeist, sehr wenig in Aether. BERZELIUS.

Das nach BERZELIUS Vorschrift aus Pappelblättern dargestellte Blattgrün hält bei 102° 54,74 Proc. C, 4,82 H, 6,68 N und 33,76 O. MULDER.

Die dunkelblaugrüne Lösung von Blattgrün in Vitriolöl färbt sich beim Ueberschichten mit Weingeist dunkelindigblau und theilt diese Farbe dem Weingeist mit. MARQUART.

VERDEIL erhält sein (eisenhaltiges) Blattgrün durch Ausziehen von Blättern mit kochendem Weingeist, Vermischen der Tinctur mit Kalkhydrat, wo die Fette im Weingeist gelöst bleiben, das Blattgrün niederfällt. Der Kalkniederschlag mit Salzsäure und Aether behandelt, giebt an diesen Blattgrün ab, welches beim Verdunsten zurückbleibt.

Wird Gras mit Wasser gepresst, der Saft zum Sieden erhitzt und das mit dem Eiweiss ausgeschiedene Blattgrün mit Weingeist ausgezogen, so lässt dieser beim Abdestilliren eine weiche dunkelgrüne Gallerte. Man rührt sie mit siedendem Wasser an, giesst die Flüssigkeit ab, löst dem Rückstand in warmer Salzsäure, filtrirt nach dem Erkalten und fällt die Lösung mit heissem Wasser. Die niederfallenden Flocken bilden nach dem Trocknen und Zerreiben ein dunkelblaues Pulver, nach Abzug von 0,92 Proc. eisenhaltiger Asche im Mittel 60,84 Proc. C,

6,38 H und 32,78 O, nur eine unwesentliche Spur Stickstoff (0,037 Proc.) haltend. Es liefert beim Kochen mit Kalilauge nicht die Spaltungsproducte des Quercetins. PFAUNDLER.

Euchema spinosum Ag., eine Alge des ostindischen Archipels, hält ein in Aether und Weingeist lösliches, in Salzsäure unlösliches Blattgrün. OUDEMANNS (*N. Br. Arch.* 87, 292). So verhält sich auch das Blattgrün der *Cetraria islandica*, das Tallochlor von SCHNEDERMANN u. KNOP. S. bei Cetrarsäure, $C^{36}H^{16}O^{16}$. — Ueber einen grünen Farbstoff von Infusorieen, welcher nach M. SCHULTZE (*Compt. rend.* 34, 683) mit Blattgrün übereinkommt, nach SALM-HORSTMAR (*Pogg.* 94, 466) von demselben abweicht, s. a. a. O.

Die folgenden beiden grünen Farbstoffe zeigen Verschiedenheiten von Blattgrün.

Grüner Farbstoff der Distelköpfe, Artischoken und der unentwickelten Blüthenknospen. — Kocht man die genannten Pflanzentheile, so lange sie noch weiss sind, mit Wasser oder presst sie aus, so werden farblose, an der Luft unveränderliche Flüssigkeiten erhalten, die sich nach Zusatz von wenig Soda- oder Kalkwasser an der Luft grün, bei Ueberschuss des Alkalis gelb färben. Aus diesen grünen Lösungen fällen Alaun, Bleizucker und Zinnoxyd schön dunkelgrüne Lacke, unveränderlich beim Trocknen.

Zerlegt man den Bleiniederschlag mit schwefelsäurehaltigem Weingeist und vermischt die braungelbe Tinctur mit viel Aether, so fällt der Farbstoff zu Boden. Nach dem Abfiltriren, Auswaschen mit Wasser und Trocknen ist er gelbbraun, nicht schmelzbar oder sublimirbar, hält Stickstoff und Spuren von Asche. — Der grüne Farbstoff löst sich nicht in Wasser. Er löst sich in Vitriolöl mit schön rother Farbe, wird durch Salzsäure und Essigsäure nicht verändert. Seine leicht erfolgende Lösung in reinen und kohlensauren Alkalien ist schön grün, durch Säuren fällbar. Sie entfärbt sich in gährenden Flüssigkeiten und wird bei Luftzutritt wieder grün. — Der Farbstoff löst sich wenig in *Weingeist*. Er färbt gebeizte Baumwolle. VERDEIL (*Compt. rend.* 47, 442; *J. pr. Chem.* 77, 461).

Farbstoff aus Monotropa Hypopitys. — Scheint sich durch Einwirkung der Luft aus einem farblosen Stoff in der Pflanze zu bilden, da sich die Schnittflächen der Pflanze erst an der Luft violett färben.

Das wässrige Decoct der frischen Pflanze setzt in der Ruhe dunkelblaugrünes Pulver ab, aus mikroskopischen runden schwarzen Körnern bestehend. — Dasselbe Pulver wird erhalten, wenn man die Pflanze in durch Kochen von Luft befreiten Weingeist bringt, bei Luftabschluss digerirt und aus der Tinctur den meisten Weingeist abdestillirt, wo sich wenig schwarze Körner absetzen. — Scheint Stickstoff zu enthalten. — Entwickelt beim *Erhitzen* Nelkengeruch, dann nach Taback riechende Dämpfe, Oeltropfen und lässt Kohle. — Löst sich allmählich in kochendem *Wasser* mit brauner Farbe, die Lösung reagirt sauer und wird durch essigsaures Eisenoxyd grünbraun, salpetersaures Quecksilberoxydul schmutziggelb und Bleizucker gelb gefällt, durch Jodtinctur vorübergehend kirschroth gefärbt. — Löst sich in *Vitriolöl*, ohne dasselbe stark zu bräunen, durch Wasser fällbar, in *Salzsäure* mit smaragdgrüner Farbe, nicht durch Wasser fällbar, in kalter *Salpetersäure* mit grünlicher Farbe. — Löst sich leicht in wässrigem *Ammoniak* und *Alkalien* mit schwarzer Farbe, durch Säuren in kirschrothen Flocken fällbar. — Löst sich nicht in *Weingeist* und *Aether*. REINSCH (*Jahrb. pr. Pharm.* 25, 193).

Verbindungen, 36 At. Kohlenstoff haltend.

Stammkern $C^{36}H^{18}$.

Reten.

$C^{36}H^{18}$.

B. TROMMSDORFF. *Ann. Pharm.* 21, 126.
E. KRAUS. *Pogg.* 43, 141; *Ann. Pharm.* 28, 345.
STEENSTRUP (u. FORCHHAMMER). *Ann. Pharm.* 41, 39; *J. pr. Chem.* 20, 459.
KNAUSS. *Ann. Pharm.* 106, 391. — *J. pr. Chem.* 82, 334.
FEHLING. *Ann. Pharm.* 106, 388; Ausz. *J. pr. Chem.* 74, 507; *Chem. Centr.* 1858, 543; *Lieb. Kopp* 1858, 439.
FRITZSCHE. *Petersb. Acad. Bull.* 17, 68; *J. pr. Chem.* 75, 281; Ausz. *Ann. Pharm.* 109, 250; *Compt. rend.* 47, 723; *Chim. pure* 1, 264; *Lieb. Kopp* 1858, 440. — *N. Petersb. Acad. Bull.* 3, 88; *J. pr. Chem.* 82, 321; Ausz. *Chem. Centr.* 1861, 197; *Lieb. Kopp* 1860, 475.

Von FIKENTSCHER (*Bericht über die Vers. deutscher Naturf. zu Prag*, 1837) und TROMMSDORFF entdeckt, von KRAUS als *Scheererit;* von STEENSTRUP als *Phylloretin* beschrieben. FRITZSCHE erkannte einen von KNAUSS als Destillationsproduct von Harzen beobachteten Kohlenwasserstoff als einerlei mit obigen Substanzen. Hauptsächlich von FRITZSCHE untersucht.

Vorkommen. Auf fossilen Fichtenstämmen in Torf- und Braunkohlenlagern; in einem am Fichtelgebirge belegenen Torflager, FIKENTSCHER, TROMMSDORFF, im Braunkohlenlager bei Utznach, Canton St. Gallen, KÖNLEIN, KRAUS, in dänischen Torfmooren. STEENSTRUP. Bildet einen dünnen Anflug von kleinen fettglänzenden Schuppen, weich anzufühlen und durchdringt ausserdem das Holz. Am Fichtelgebirge und bei Utznach in Gesellschaft von Fichtelit. — Ein aus der Braunkohle von Hohenpeissenberg in Südbayern von HERZ (*N. Repert.* 10, 506) in sehr kleiner Menge erhaltenes Harz von 108° Schmelzpunct könnte Reten sein.

Bildung. Geht bei der trocknen Destillation sehr harzreichen Fichtenholzes mit dem schweren Theeröl über und scheidet sich aus demselben in Schuppen vom Ansehen des Paraffins. KNAUSS. Bei der trocknen Destillation von Colophonium und beim Durchleiten der Dämpfe durch ein glühendes Rohr erhielt FRITZSCHE mehrere mit Pikrinsäure verbindbare Kohlenwasserstoffe, unter ihnen vielleicht Reten, daher auch das ähnlich bereitete Metanaphtalin (VII, 10) vielleicht unreines Reten ist. FRITZSCHE.

Darstellung. Aus fossilem Holz. Man kocht das zerkleinerte Holz mit starkem Weingeist aus, destillirt von der Tinctur den Weingeist ab, verdunstet den Rückstand zur Trockne und übergiesst ihn mit Schwefelkohlenstoff, welcher ein hartes, rothbraunes saures Harz zurücklässt, das Reten mit anderen Substanzen auflöst. Man destillirt den Schwefelkohlenstoff ab und löst den Rückstand zugleich mit Pikrinsäure in Benzol, wo sich beim Erkalten die Verbindung von Reten mit Pikrinsäure und Benzol in gelben Nadeln abscheidet. Diese werden gepresst und aus Weingeist unter Zusatz von überschüssiger Pikrinsäure umkrystallisirt, worauf man die Verbindung von Pikrinsäure mit Reten (etwa nach VII, 1097) zerlegt und das abgeschiedene Reten aus Weingeist umkrystallisirt. FRITZSCHE. KRAUS kocht das Holz mit Weingeist aus und reinigt das angeschossene Reten durch Umkrystallisiren. Löst man die Krystalle aus den Holzresten dänischer Torfmoore in kochendem Weingeist, so krystallisirt zuerst das Tekoretin, dann das Reten. STEENSTRUP.

Eigenschaften. Weiche, glänzende Blättchen, der Borsäure ähnlich, fettig anzufühlen. TROMMSDORFF. Perlglänzend, weniger locker als Naphtalin. FEHLING. Schmilzt bei 87°5 STEENSTRUP, 98 bis 99° FEHLING, 107°5 TROMMSDORFF, 114° KRAUS, geschmolzenes Reten erstarrt bei 90°, dabei sich auf 95° erwärmend. FRITZSCHE. Erstarrt beim Erkalten zur weissen, sehr spröden Masse. Verdunstet allmählich an der Luft und im Wasserbade, beim Schmelzen erscheinen weisse Nebel, die sich zum wolligen Sublimat verdichten. KRAUS. Verflüchtigt sich etwas mit Wasserdämpfen. Kocht bei einer über dem Siedpunct des Quecksilbers liegenden Temperatur und geht fast unverändert über, erst gegen Ende der Destillation bräunt sich das Destillat und verkohlt der Rückstand, FRITZSCHE. FEHLING. Vergl. unten. — Geruchlos, geschmacklos. Spec. Gew. nach dem Schmelzen und Erstarren 0,85, TROMMSDORFF, sinkt nach FEHLING in kaltem Wasser zu Boden, aber schwimmt auf kochendem.

			H. TROMMS-DORFF.	KRAUS.	STEEN-STRUP.	FEHLING. Mittel.	FRITZSCHE. Früher.	Mittel. Später.
36 C	216	92,31	90,91	91,36	90,18	91,68	92,19	92,41
18 H	18	7,69	7,56	7,42	9,24	8,36	7,60	7,78
$C^{36}H^{18}$	234	100,00	98,47	98,78	99,42	100,04	99,79	100,19
	Polymer mit Benzol.		TROMMSDORFF.		KRAUS.			

Zersetzungen. 1. Geschmolzenes Reten entwickelt bei 160° viele kleine Blasen, kocht bei 200°, sich bräunend und lässt anfangs farbloses, doch schon verändertes, dann braunes Destillat, endlich schwarzen Theer übergehen, es bleibt Kohle. Das Destillat schmilzt schon bei der Wärme der Hand und gesteht dann in der Ruhe nicht wieder, beim Schütteln theilweis zu Blättern. Es wird durch öfteres Destilliren ganz flüssig erhalten und giebt beim Auflösen in Weingeist kein Reten mehr. Die von Reten befreiten Krystalle des Destillats halten 85,91 Proc. C, 10,84 H, das Oel hält 86,18 C, 11,2 H, beide sind also isomer. KRAUS. Hier war vielleicht Fichtelit beigemengt. KR. Vergl. oben. — 2. Reten *brennt* mit heller russender Flamme. TROMMSDORFF. KRAUS. — 3. Wird durch *Salpetersäure* verharzt, FRITZSCHE, verdünntere Säure bildet auch krystallische Producte. FEHLING. TROMMSDORFF's Reten wird von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen, das von KRAUS löst sich, durch Wasser weiss und krystallisch fällbar. — 4. Bildet mit *Chromsäure,* FEHLING, mit *Salzsäure* und *chlorsaurem Kali,* FRITZSCHE, gefärbte Harze.

5. Löst sich bei längerer Berührung mit *Vitriolöl* mit brauner Farbe, Geruch nach schwefliger Säure entwickelnd und bildet Retendisulfosäure, die in Verbindung mit Vitriolöl beim Stehen anschiesst. Beim Erhitzen von Reten mit Vitriolöl wird Sulforeten erhalten. FRITZSCHE.

Als KRAUSS in ein Gemenge von rauchendem und gemeinem Vitriolöl Reten eintrug und die Lösung durch Erwärmen beförderte, wurde ein Mal aus der verdünnten und mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigten Lösung ein Bleisalz erhalten, welches beim Erkalten der conc. Lösung zur Gallerte gestand und nach dem Pressen und Trocknen bei 100° 26,92 Proc. C, 2,30 H und 42,82 PbO hielt.

Ein 2. Mal, als KRAUSS das Vitriolöl mit Reten übersättigte, schieden sich beim Verdünnen unverändertes Reten und ein weisses Pulver aus. Aus der mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigten Lösung wurden das obige Bleisalz, retendisulfosaures Bleioxyd und weisse Flocken eines 3., nur in kochendem Wasser löslichen Bleisalzes erhalten mit 46,80 Proc. C, 4,47 H und 29,82 PbO.

6. Reten wird durch *Kalium*, TROMMSDORFF, STEENSTRUP, durch *Kalihydrat* oder *Kalk*, FEHLING, auch beim Destilliren nicht verändert.

Reten löst sich nicht in *Wasser*. — Löst sich schwierig in kaltem, viel leichter in kochendem *Weingeist*. 28,6 Th. kochender Weingeist von 94 Proc., TROMMSDORFF, 40 Th. von 75 Proc. lösen 1 Th. Reten, beim Abkühlen bleibt 1/800 gelöst. FRITZSCHE. — Löst sich leicht besonders in warmem *Aether*, in *flüchtigen* und *fetten Oelen*.

Reten mit Pikrinsäure. — Man löst 1 Th. Reten mit 3 Th. Pikrinsäure in heissem Weingeist oder Aether, sammelt und presst die Krystalle. — Wollige, feine, orangegelbe Nadeln, dunkler nach dem Schmelzen. Schmilzt beim Erhitzen zur orangerothen Flüssigkeit, die bei 125° erstarrt. — Wird durch Waschen mit Weingeist zersetzt, solcher von 75 Proc. löst besonders Pikrinsäure und lässt Reten zurück, solcher von 95 Proc. löst einen Theil der Verbindung als Ganzes, auf dem Rest setzen sich Retenkrystalle an. FRITZSCHE.

			FRITZSCHE. Mittel. Früher.	Später.
48 C	288	62,20	62,67	62,40
3 N	42	9,07		
21 H	21	4,54	4,55	4,73
14 O	112	24,19		
$C^{36}H^{18},C^{12}H^{3}X^{3}O^{2}$	463	100,00		

Hält 51,38 Proc. Reten auf 48,62 Proc. Pikrinsäure. FRITZSCHE (Rechn. 50,54 Reten, 49,46 Pikrinsäure).

Reten mit Pikrinsäure und Benzol. — Löst man das Gemenge von Reten und Pikrinsäure in Benzol, so schiessen beim Erkalten Nadeln an, die 13,90 bis 14,47 Proc. Benzol halten, an der Luft trübe werden und alles Benzol verlieren. FRITZSCHE.

			FRITZSCHE.
$C^{36}H^{18}$	234	43,25	43,75
$C^{12}H^{6}$	78	14,42	14,47
$C^{12}X^{3}H^{3}O^{2}$	229	42,33	42,35
$C^{36}H^{18},C^{12}H^{6},C^{12}X^{3}H^{3}O^{2}$	541	100,00	100,57

Gepaarte Verbindungen des Retens.

Sulforeten.

$$C^{36}H^{20}S^{2}O^{6} = C^{36}H^{18},2SO^{3},2HO.$$

FRITZSCHE. *J. pr. Chem.* 82, 339.

Als FRITZSCHE die Lösung von Reten in Vitriolöl mit ihrem Maass Wasser verdünnte, die aus der erkalteten Lösung angeschosse-

nen Krystalle einer wasserhaltigen Verbindung von Retendisulfosäure und Schwefelsäure abfiltrirte und die Mutterlauge mit mehr Reten kochte, schwamm dieses unangegriffen auf der Flüssigkeit, daher derselben allmählich ihr doppeltes Maass Vitriolöl zugesetzt wurde. Das bis zum Verschwinden des Retens auf 170 bis 180° erhitzte schwarzgrüne Gemenge wurde nach dem Erkalten vom gleichzeitig gebildeten Theer abgegossen, mit Wasser verdünnt, filtrirt und mit Ammoniak neutralisirt, wodurch Sulforeten gefällt wurde. Es wurde gewaschen, getrocknet, durch Behandeln mit Aether von etwa beigemengtem Reten befreit und aus kochendem Wasser oder Weingeist krystallisirt erhalten.

Eigenschaften. Scheidet sich aus Wasser in dünnen Blättern, aus Weingeist als leichtes sandiges Pulver oder in Krusten. Schmilzt erst bei anfangender Zersetzung.

			Fritzsche.
36 C	216	65,03	65,23
20 H	20	6,02	6,08
2 S	32	9,67	9,74
8 O	64	19,28	18,95
$C^{36}H^{18},S^2H^2O^8$	332	100,00	100,00

Zersetzungen. Schwärzt sich beim *Erhitzen* und liefert festes Destillat, leicht löslich in Aether und mit Pikrinsäure wie Reten verbindbar. — Röthet sich beim Uebergiessen mit *Vitriolöl*, wird halbflüssig und löst sich mit rother Farbe. Allmählich angezogenes Wasser fällt aus der Lösung Flocken, Zusatz von mehr Wasser bildet klare Lösung, aus der sich beim Erkalten viel Nadeln scheiden. Die Lösung ist nicht mehr fällbar durch Ammoniak, aber bildet damit schwer lösliche Körner, vielleicht von retendisulfosaurem Ammoniak.

Verbindungen. Wird durch kaltes *Wasser* nur schwierig benetzt und löst sich wenig; löst sich in kochendem Wasser reichlich, aber langsam.

Löst sich in heissen verdünnten *Mineralsäuren* reichlich auf, und scheidet sich beim Erkalten in Flocken oder als Gallerte, auf Zusatz von Ammoniak zur heissen Lösung in Blättchen aus.

Mit Salzsäure. — Wird durch Kochen von Sulforeten mit conc. Salzsäure erhalten und scheidet sich aus der heissen Flüssigkeit als schweres, beim Erkalten krystallisch erstarrendes Oel, welches durch Wasser sogleich zerlegt wird.

Mit Oxalsäure. — Kocht man wässrige Oxalsäure mit überschüssigem Sulforeten, so setzt das Filtrat anfangs unverändertes Sulforeten, bei weiterem Erkalten und Stehen ein weisses körniges Pulver ab, das anscheinend durch Wasser nicht zerlegt wird.

Mit Pikrinsäure. — Die Lösung von Sulforeten in heisser wässriger Pikrinsäure gesteht beim Erkalten zur Gallerte, welche zur dunkelorangegelben papierartigen Masse eintrocknet und aus Weingeist in gelben Nadeln anschiesst, sehr schwer löslich in Benzol.

Sulforeten löst sich reichlich in kochendem wässrigen *Ammoniak*, beim Erkalten krystallisirend. Es löst sich wenig in *Kalilauge*.

Löst sich in kaltem und viel reichlicher in kochendem *Weingeist*, kaum in *Schwefelkohlenstoff*, *Aether* oder *Benzol*.

Retendisulfosäure.

$$C^{36}H^{18}S^4O^{12} = C^{36}H^{18},4SO^3.$$

FRITZSCHE. *J. pr. Chem.* 82, 330.
KNAUSS. *J. pr. Chem.* 82, 334.

Disulforetensäure. Vergl. VII, 1436.

Darstellung. Man trägt Reten in Vitriolöl, das mit etwas Wasser verdünnt wurde, lässt stehen, bis die Lösung krystallisch erstarrt ist, verdünnt mit Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem und Aetzbaryt und bringt die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung zur Krystallisation. Aus dem Barytsalz wird die Retendisulfosäure durch Schwefelsäure geschieden. FRITZSCHE.

Wird durch Verdunsten ihrer wässrigen Lösung als Syrup erhalten, der beim Erkalten zur zähen, wachsartigen, aus verworrenen Nadeln gebildeten Masse erstarrt. Die weingeistige Lösung liefert grössere Nadeln. FRITZSCHE.

Bläht sich bei der *trocknen Destillation* auf, entwickelt schweflige Säure und liefert beim Erkalten erstarrendes Destillat, dem des Barytsalzes sehr ähnlich. FRITZSCHE.

Die Säure löst sich in *Wasser*. Die Lösung von Reten in Vitriolöl scheidet beim Anziehen von Wasser Oeltropfen aus, die sich in mehr Wasser lösen. FRITZSCHE.

Aus der Lösung von Reten in mässig verdünntem Vitriolöl scheiden sich beim Stehen Krystalle einer Verbindung von *Retendisulfosäure mit Schwefelsäure*, welche die gesättigte Lösung zum Brei erstarren machen. Von diesen Krystallen werden aus 100 Th. Reten 280 Th. (mit 58,13 Proc. freier Schwefelsäure) erhalten, daher sie als eine Verbindung von 1 At. Retendisulfosäure mit 10 At. Vitriolöl zu betrachten sind. Sie lösen sich leicht in Wasser, daraus wie es scheint in wasserhaltigen Krystallen anschiessend. FRITZSCHE.

Retendisulfosaurer Baryt. — Darst. VII, 1439. Feine, farblose Nadeln, die bei 175° 14,46 Proc. Wasser (10 At. = 14,53 Proc. HO) verlieren und an feuchter Luft dasselbe wieder anziehen. — Liefert bei der trocknen Destillation flüssiges, beim Erkalten erstarrendes Destillat, welches sich mit Pikrinsäure zu gelben Nadeln vereinigt. FRITZSCHE.

		Getrocknet.		Fritzsche.
36	C	216	40,81	40,78
16	H	16	3,02	3,07
2	Ba	137	25,90	25,85
4	S	64	12,14	12,16
12	O	96	18,13	18,14
$C^{36}H^{16}Ba^2,4SO^3$		529	100,00	100,00

Retendisulfosaures Bleioxyd. — Vergl. VII, 1436. Löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser, sich daraus beim Erkalten in weissen Flocken ausscheidend. Knauss.

				Knauss.
36	C	216	36,00	35,93
16	H	16	2,67	3,17
4	S	64	10,67	
10	O	80	13,33	
2	PbO	224	37,33	37,43
$C^{36}H^{16}Pb^2,4SO^3$		600	100,00	

Die Säure löst sich leicht in *Weingeist*. Fritzsche.

Stammkern $C^{38}H^{24}$.

Helenen.

$C^{38}H^{24}$?

Gerhardt. *Ann. Chim. Phys.* 72, 181. — *N. Ann. Chim. Phys.* 12, 190.

Man destillirt Helenin mit wasserfreier Phosphorsäure, wobei unter Entwicklung von Kohlenoxydgas ein leichtes Oel übergeht und ein schwarzer schmieriger Rückstand bleibt. Man behandelt das Oel wiederholt mit rauchender Schwefelsäure, um unverändertes Helenin zu entfernen, fällt es mit Wasser, trocknet und rectificirt.

Eigenschaften. Gelbes oder farbloses Oel, leichter als Wasser. Kocht bei 285 bis 295° (*Traité* 4, 298). Riecht schwach, dem Aceton ähnlich.

				Gerhardt. Mittel.				
36	C	216	90,00	89,33	38 C		228	89,76
24	H	24	10,00	10,22	26 H		26	10,24
$C^{36}H^{24}$		240	100,00	99,55	$C^{38}H^{26}$		254	100,00

Gerhardt schwankt zwischen beiden Formeln.

Brennt mit russender Flamme. — Färbt sich mit rauchender *Salpetersäure* roth dann grün und wird durch Wasser anscheinend unverändert gefällt; beim Erwärmen verharzt es. — Kaltes rauchendes *Vitriolöl* ist ohne Wirkung, erhitztes verkohlt Helenen; erwärmt man das Gemenge gelinde, so löst sich alles mit braunrother Farbe. Durch Verdünnen mit Wasser, Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt und Abdampfen des Filtrats wird *helenenschwefelsaurer Baryt* (bei 100° mit 5,9 H und 17,75 BaO) erhalten, bitter, leicht löslich in Wasser und nicht krystallisirend.

Carotin.

$C^{36}H^{24}O^2 = C^{36}H^{24},O^2$?

WACKENRODER. *Mag. Pharm.* 33, 148; Ausz. *Berzel. Jahresber.* 12, 277.
ZEISE. *J. pr. Chem.* 40, 297; *Ann. Pharm.* 62, 380.
AUG. HUSEMANN. *Dissert. über Carotin und Hydrocarotin*, Gött. 1860; *Ann. Pharm.* 117, 200; Ausz. *Chem. Centr.* 1861, 343; *Chim. pure* 3, 407; *Lieb. Kopp* 1861, 754.

Von WACKENRODER 1832 entdeckt, nachdem bereits VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* 41, 48) einen harzigen rothgelben Farbstoff der Mohrrübe beschrieben hatte. Besonders von HUSEMANN untersucht.

Vorkommen. In der Wurzel der cultivirten *Daucus Carota.*

Darstellung. Man presst zerriebene Mohrrüben, zertheilt den Pressrückstand wiederholt mit Wasser, presst wieder und fällt sämmtliche Flüssigkeiten mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Gallustinctur. Der erhaltene Niederschlag aus Carotin, Hydrocarotin und der Hauptmasse nach aus Pflanzeneiweiss bestehend, wird gepresst, im halbtrocknen Zustande mit seinem 5-bis 6fachen Maass Weingeist von 80 Proc. 6 bis 7 Mal ausgekocht, welcher Hydrocarotin und Mannit aufnimmt, getrocknet und durch 6- bis 8-maliges Auskochen mit Schwefelkohlenstoff erschöpft. Man destillirt den meisten Schwefelkohlenstoff ab, vermischt den Rückstand mit seinem Maass absoluten Weingeists, wo nach ruhigem Stehen das Carotin krystallisirt. Es wird mit kochendem Weingeist von 80 Proc., zuletzt mit kochendem absolutem Weingeist gewaschen, bis derselbe nur noch schwach gelb gefärbt abläuft. HUSEMANN. ZEISE kocht den im verdünnten Mohrensaft durch Schwefelsäure erzeugten, gewaschenen Niederschlag mit conc. Kalilauge, wäscht ihn nacheinander mit verdünnter Schwefelsäure, schwachem und starkem Weingeist, um Fette, Pflanzeneiweiss u. a. St. aufzulösen und lässt das rückbleibende Carotin aus Schwefelkohlenstoff mit Hülfe von absolutem Weingeist krystallisiren. — WACKENRODER erhält das Carotin durch Ausziehen mit Aether, entweder der zerschnittenen, mit kaltem Wasser ausgewaschenen und getrockneten Wurzeln oder des beim Erhitzen des ausgepressten Saftes sich bildenden Coagulums. Den beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibenden Rückstand schüttelt er zur Entfernung von fettem Oel entweder mit kaltem starkem Weingeist oder wiederholt mit Ammoniak, löst wieder in Aether und lässt nach Zusatz von Weingeist krystallisiren.

Eigenschaften. Rothe, bis zu 3/4 Linien grosse Würfel oder octaëdrische Krystalle, die zuweilen Goldglanz oder Sammtglanz zeigen. Wird bei 100° lebhaft roth, dem durch Wasserstoff reducirten Kupfer ähnlich. HUSEMANN. ZEISE. Schmilzt bei 168°, ZEISE, 167°8, HUSEMANN, zur dunkelrothen dicken Flüssigkeit, die beim Erkalten amorph erstarrt. Vergl. unten. Geruchlos, geschmacklos, neutral, WACKENRODER; riecht nach ZEISE sehr schwach und angenehm, nach HUSEMANN lebhaft, besonders beim Erwärmen nach Veilchenwurzeln. Schwerer als Wasser.

			HUSEMANN. Mittel.
36 C	216	84,37	84,06
24 H	24	9,37	9,78
2 O	16	6,26	6,16
$C^{36}H^{24}O^2$	256	100,00	100,00

ZEISE gab die Formel C^5H^4.

Zersetzungen. 1. Wird im zerstreuten *Lichte* und rascher im Sonnenlichte allmählich heller und von Aussen nach Innen farblos, so dass nach 3 Wochen die rothe Farbe völlig verschwunden ist. Das rückbleibende farblose Product ist schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und Fune, leicht löslich in Weingeist und Aether, nicht krystallisirbar, es röthet sich wieder beim Erhitzen. HUSEMANN. Diese Veränderung, welche WACKENRODER durch Beimengung von ranzig werdendem Fett bedingt glaubte, erleidet auch reines Carotin. HUSEMANN. — 2. Bei 90° getrocknetes Carotin allmählich *steigenden Temperaturen* ausgesetzt, verliert bei 150° 10 Proc. an Gewicht, dabei geruchlos und missfarbig werdend. Das so veränderte oder das geschmolzene Carotin verhält sich gegen Lösungsmittel wie das gebleichte. HUSEMANN. ZEISE. — Carotin wird beim Erhitzen über seinen Schmelzpunct dünnflüssig, nach dem Erhitzen auf 250° ist es weich, gelbroth beim Erkalten; bei höherer Temperatur (287° ZEISE) verkohlt es mit Brenzgeruch, wenig Gase und ein farbloses Oel ausgebend. HUSEMANN. ZEISE. — 3. An der Luft erhitzt entflammt es sich und *verbrennt* ohne Rückstand. ZEISE.

4. Wird durch trocknes *Chlor* in Quadrichlorcarotin verwandelt. Auch *Brom* und *Jod* erzeugen Substitutionsproducte. HUSEMANN. — 5. Löst sich in kalter *rauchender Salpetersäure* mit gelbrother Farbe, durch Wasser als citronengelbes Nitrocarotin fällbar, das sich nicht mehr in Schwefelkohlenstoff, schwierig in Aether und absolutem Weingeist löst. — 6. Löst sich in *Vitriolöl* mit schön purpurblauer Farbe, durch Wasser in dunkelgrünen Flocken als amorphes Carotin fällbar. Am Lichte oder durch Erhitzen verändertes Carotin lösen sich in Vitriolöl, mit Umbrafarbe. — 7. Trockne *schweflige Säure* färbt Carotin tief indigblau ohne alle weitere Veränderung. Das blaue Carotin wird bei 125° oder beim Erwärmen mit Kalilauge wieder roth, es hält keine schweflige Säure. Durch wässrige schweflige Säure wird Carotin langsam caffeebraun gefärbt, worauf Kalilauge die rothe Farbe herstellt. — 8. Wird unkrystallisirbar durch Kochen mit weingeistigem *Kali*. — Nicht zersetzbar durch Wasserstoff im Entstehungszustande, nicht durch Hydrothion, weingeistiges Hydrothionammoniak, trocknes Salzsäuregas, verdünnte Mineralsäuren oder wässrige Alkalien. HUSEMANN.

Verbindungen. Mit Wasser? — Aus den Lösungen von Carotin in nicht völlig entwässertem Schwefelkohlenstoff oder Benzol scheiden sich weisse Efflorescenzen, die beim geringsten Erwärmen in Wasser und Carotin zerfallen, wobei ein Theil des Carotins schwefelgelb und amorph wird. Beständigere Krystalle, vielleicht eines zweiten Hydrats, werden neben Carotin aus dem mit absolutem Weingeist versetzten Schwefelkohlenstoff erhalten. Es sind farblose dünne Blättchen, deren Lösung in Benzol scharf ausgebildete, sechsseitige Säulen absetzt. HUSEMANN.

Carotin löst sich nicht in *Wasser*. Es löst sich nicht in wässrigen *Alkalien* und *Essigsäure*. WACKENRODER. Seine weingeistige Lösung wird durch Metallsalze nicht gefällt, durch salzsaures Eisenoxyd dunkler, grünlich gefärbt. HUSEMANN.

Löst sich leicht in *Schwefelkohlenstoff*. Löst sich kaum in wasserhaltigem oder absolutem kochendem *Weingeist*, leichter bei

Gegenwart von Hydrocarotin oder fettem Oel. Amorphes Carotin löst sich in Weingeist. Schwer löslich in *Aether* und *Chloroform*, leicht löslich in *Benzol*, *fettem* und *flüchtigem Oel*.

Chlorkern $C^{36}Cl^{4}H^{20}$.

Quadrichlorcarotin.

$$C^{36}Cl^{4}H^{20}O^{2} = C^{36}Cl^{4}H^{20},O^{2}\,?$$

HUSEMANN. *Dissertation über Carotin ectr.* Gött. 1860.

Carotin nimmt bei anhaltendem Ueberleiten von trocknem Chlorgas um 55,86 Proc. an Gewicht zu (4 At. Cl = 54 Proc.), wird weissgelb und fast ganz löslich in Weingeist. Aus der weingeistigen Lösung fällt Wasser Quadrichlorcarotin als weisses Pulver mit 37,06 Proc. Chlor (Rechn. = 36,04 Cl), welches bei 100° dunkelroth wird, erweicht und bei 120° schmilzt. Es löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff, Aether und Fune.

Stammkern $C^{36}H^{26}$; *Sauerstoffkern* $C^{36}H^{20}O^{6}$.

Alkannaroth.

$$?C^{36}H^{20}O^{8} = C^{36}H^{20}O^{6},O^{2}.$$

PELLETIER. *J. Phys.* 79, 278; *Bull. Pharm.* 6, 445. — *Ann. Chim. Phys.* 51, 191; *Schw.* 67, 87; *Ann. Pharm.* 6, 27.
JOHN. *Chem. Schriften* 4, 81.
BOLLEY u. WYDLER. *Ann. Pharm.* 62, 141.

Acide anchusique, PELLETIER; *Pseudalkannin*, JOHN. *Anchusin.* — PREISSER's Angaben wurden von BOLLEY (*Ann. Pharm.* 62, 133) widerlegt. — Der Farbstoff der Wurzel von *Anchusa tinctoria* (VIII, 58).

Darstellung. 1. Man erschöpft die zerschnittene Wurzel im Verdrängungsapparate mit kaltem Wasser, welches braune und kratzende Stoffe aufnimmt, trocknet die Wurzeln wieder und erschöpft sie mit Weingeist. Die weingeistigen Auszüge werden nach Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure, welche die Umwandlung des Roths in Alkannagrün hindert, destillirt, dann im Wasserbade verdampft, bis eine dickliche trübe Brühe bleibt, aus der sich der Farbstoff schon grösstentheils ausgeschieden hat. Diese schüttelt man mit Aether, welcher sich dunkelroth färbt, und mit Wasser, entfernt die wässrige Schicht und ersetzt sie wiederholt durch frisches Wasser, bis die ätherische Schicht sich vermindert hat und dickflüssig geworden ist. Durch Verdunsten des Aethers wird das Alkannaroth gewonnen. BOLLEY u. WYDLER. — 2. Man erschöpft grob gestossene Alkannawurzeln mit Schwefelkohlenstoff, destillirt aus dem Auszuge den Schwefelkohlenstoff fast ganz ab, entfernt ihn völlig durch Einsetzen des Rückstandes in heisses Wasser und behandelt mit kaltem Wasser, das 2 Proc. Aetznatron hält. Die schön indigblaue Lösung wird filtrirt und mit wenig überschüssiger Salzsäure gefällt, wo sie Alkannaroth als rothbraunen Niederschlag abscheidet. Diesen wäscht man mit Wasser, sammelt, presst und trocknet, wo eine zum purpurrothen Pulver zerreibliche Masse erhalten wird, die Fett sehr stark färbt. LEPAGE (*Polyt.*

Centr. 1859, 751; *Chem. Centr.* 1859, 397). — PELLETIER zieht entweder die Wurzel mit kochendem absoluten Weingeist aus, verdunstet und löst den Rückstand wiederholt in Aether, oder er zieht die Wurzel mit Aether aus und dampft ab.

Eigenschaften. Dunkelrothbraune, harzähnliche, spröde Masse, wenig schwerer als Wasser, schmilzt unter 60° ohne Zersetzung. Verdampft bei vorsichtigem Erhitzen in violettrothen Dämpfen; denen des Jods ähnlich, von stechendem Geruch, und sublimirt in sehr leichten Flocken, doch wird ein Theil zersetzt. PELLETIER. Reagirt nach PELLETIER sauer, nicht nach BOLLEY u. WYDLER.

Berechn. nach GM.			PELLETIER.	BOLLEY u. WYDLER. Mittel.
36 C	216	72,00	69,85	71,33
20 H	20	6,67	6,83	7,00
8 O	64	21,33	23,22	21,67
$C^{36}H^{20}O^{8}$	300	100,00	100,00	100,00

Nach PELLETIER $C^{17}H^{10}O^{4}$, nach BOLLEY u. WYDLER $C^{35}H^{20}O^{8}$.

Zersetzungen. 1. Liefert bei der *trocknen Destillation* brennbares Gas, Wasser, gewürzhaftes und brenzliches Oel. — 2. Die weingeistige Lösung färbt sich beim Einleiten von viel *Chlorgas* schmutziggelb und setzt gelbe, in Weingeist lösliche Flocken ab. — 3. Wird durch heisse conc. *Salpetersäure* in Kleesäure und wenig bittere Substanz zersetzt. — 4. Wird die weingeistige Lösung mit Wasser vermischt und gekocht, so färbt sie sich bald blaugrün. PELLETIER. Das reine Alkannaroth in Weingeist gelöst, bleibt auch bei 4-stündigem Kochen unverändert, aber verwandelt sich bei Zusatz von wenig Ammoniak, oder von der stickstoffhaltigen braunen Substanz der Wurzel in Alkannagrün. BOLLEY u. WYDLER.

Das *Alkannagrün* wird erhalten, wenn man die weingeistige Tinctur der Wurzel ohne Zusatz von Salzsäure eindampft, wo sich bald nach anfangendem Kochen der Farbenwechsel zeigt. Man verdunstet im Wasserbade zur Trockne, wäscht den schwarzgrünen Rückstand mit Wasser, das sich durch Aufnahme einer braunen, stickstoffhaltigen Substanz färbt, und zieht den Rest mit Aether aus, der viel mit schön grüner Farbe aufnimmt. — Das Alkannagrün hält 70,08 Proc. C, 7,60 H und 22,32 O, der Formel $C^{34}H^{22}O^{8}$ (Rechnung 70,34 C, 7,64 H) entsprechend und ist durch Austritt von Kohlensäure aus Alkannaroth gebildet. Nach BOLLEY u. WYDLER so: $C^{35}H^{20}O^{8} + 2HO = C^{34}H^{22}O^{8} + CO^{2}$. — Die braune stickstoffhaltige Substanz löst sich leicht in Wasser, besonders in heissem, nicht in Aether und starkem Weingeist. Ihre wässrige Lösung wird durch Alkalien dunkler und fällt Metallsalze. Sie nimmt bei langsamem Abdampfen an der Luft saure Reaction an; sie hält 40,05 Proc. C, 4,32 H, 3,12 N und 52,51 O. BOLLEY u. WYDLER.

Alkannaroth löst sich nicht in *Wasser.* — Es löst sich in *Vitriolöl* mit ametystrother Farbe. JOHN.

Löst sich in wässrigem *Ammoniak* und in *Alkalien* mit blauer Farbe durch Säuren in braunrothen Flocken fällbar. *Baryt-, Strontian-* und *Kalkwasser* bilden ebenfalls blaue Verbindungen, wenig in Wasser, aber wie die Verbindungen von Alkannaroth mit Alkalien und Metalloxyden in Weingeist und Aether löslich. PELLETIER. — Aus weingeistigem Alkannaroth fällt *salzsaures Zinn(-Oxydul?)* kermesinrothen Niederschlag, JOHN, *salzsaures Zinnoxyd* färbt violett, ohne allen Niederschlag. BOLLEY u. WYDLER. —

Weingeistiges Alkannaroth fällt weingeistigen *Bleizucker* nicht, aus weingeistigem Bleiessig scheidet es graublauen Niederschlag, etwas löslich in Weingeist. — Es färbt *salzsaures Eisenoxyd* stark olivengrün mit geringer Fällung. BOLLEY u. WYDLER. — *Einfach-Chlorquecksilber* fällt die weingeistige Lösung fleischfarben, die übrigen Metallsalze, wie Alaun, fällen nur durch ihren Wassergehalt, daher sich der Niederschlag ganz in Weingeist löslich zeigt. PELLETIER.

Löst sich in *Weingeist*, leichter noch in *Aether*. Löst sich in *flüchtigen Oelen* und *Fetten* mit schön rother Farbe. PELLETIER.

Anhang zu Alkannaroth.

1. Chicaroth.

BOUSSINGAULT. *Ann. Chim. Phys.* 27, 315; *Berzel. Jahresber.* 5, 251.
O. L. ERDMANN. *J. pr. Chem.* 71, 198; *Dingl.* 147, 467; *Chem. Centr.* 1857, 753; *Chem. Gaz.* 1857, 465; *Lieb. Kopp* 1857, 487.

Harziges Roth von Bignonia Chica. — Bildet den Farbstoff des als *Chica*, *Carajuru* oder *Carucru* im Handel vorkommenden Farbmaterials.

Das Carajuru wird von Eingeborenen Guyanas und Brasiliens aus dem Blättern von *Bignonia Chica* gewonnen. Werden die Blätter gestossen und mit Wasser übergossen hingestellt, bis Gährung eintritt, so schlägt sich der rothe Farbstoff nieder, was man durch Einlegen einer Rinde beschleunigt. Er wird ausgewaschen, an der Sonne getrocknet und zu Kugeln geformt. — Das Carajuru bildet blutrothe Kuchen von 6 bis 8 Zoll Durchmesser und 3 bis 4 Zoll Dicke, mit Ausnahme der Farbenverschiedenheit einem Stück Indig gleichend. Es ist ein Gemenge von Chicaroth, Pflanzenzellen und Mineralbestandtheilen. Vergl. über Carajuru auch HANCOCK (*Ed. N. Phil. J.* 7, 283), VIREY (*N. J. Pharm.* 5, 151).

Das Chicaroth wird dem Carajuru durch Auskochen mit Weingeist entzogen und durch Verdunsten der Tinctur erhalten, wo es als amorphe bräunliche glänzende Masse zurückbleibt. BOUSSINGAULT. Man digerirt diese Masse mit Aether, bis sich derselbe nur noch hellgelb färbt, und trocknet das Ungelöste über Vitriolöl (a); oder man zieht das Farbmaterial mit schwefelsäurehaltigem Weingeist aus, neutralisirt die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak, wäscht den Niederschlag mit kochendem Wasser und trocknet bei 100° (b). ERDMANN.

Das nach a erhaltene Chicaroth hält 59,62 Proc. C, 5,34 H und 35,04 O, das nach b erhaltene im Mittel 63,10 Proc. C, 4,94 H und 31,96 O, also entspricht a der Formel $C^{16}H^9O^7$, b der Formel der Anissäure, $C^{16}H^8O^6$, mit welcher das Chicaroth isomer ist. ERDMANN.

Das Carajuru färbt sich am *Lichte* braunroth, endlich zimmtbraun. ERDMANN. — Das Chicaroth zersetzt sich beim *Erhitzen* unter Aufblähen mit gelbem Rauch, schwer verbrennliche Kohle lassend. — Es wird durch *Chlor* gebräunt und zerstört. — Es schwärzt sich mit kaltem *Vitriolöl* ohne Freiwerden von schwefliger Säure, hinzugefügtes Wasser löst einen Theil, den Rest schwarz gefärbt zurücklassend, der sich jedoch unter Wasser in einigen Tagen wieder röthet. BOUSSINGAULT. — Das Chicaroth verwandelt sich beim Erwärmen mit *Salpetersäure* ziemlich schnell und ohne beträchtliche Entwicklung rother Dämpfe in Anissäure. Dabei bemerkt man Blausäuregeruch. ERDMANN. Auch aus Carajuru wird durch Salpetersäure (oder Chromsäure) hauptsächlich Anissäure erhalten, neben Pikrinsäure, Oxalsäure und Kleesäure. ERDMANN. — Wird das Carajuru nach VI, 411, γ mit *Kali*, *Traubenzucker* und Wasser oder Weingeist in einer verschlossenen Flasche digerirt, so entsteht eine violette Lösung, die sich an der Luft sogleich bräunt, und aus welcher luftfreie Salzsäure rothgelben Niederschlag scheidet. ERDMANN.

Chicaroth löst sich nicht in *Wasser*. — Das Carajuru giebt an verdünnte *Salzsäure* seinen Farbstoff ab, eine dunkelbraungelbe Lösung bildend. Es bildet

mit warmer verdünnter *Schwefelsäure* gelbe bis orange Lösung, die beim Erkalten gelbrothe amorphe Körner absetzt und durch Ammoniak dunkelpurpurroth gefällt wird. ERDMANN. — Chicaroth löst sich in *Ammoniak*, durch Salzsäure als gelbbrauner Niederschlag fällbar. ERDMANN. Es löst sich in *reinem* und *kohlensaurem Kali* schnell und vollständig mit Weinhefenfarbe und wird durch Säuren gefällt. BOUSSINGAULT. Dem Carajuru entziehen kohlensaures Ammoniak und kohlensaures Natron nach ERDMANN kaum Farbstoff, nach BOUSSINGAULT nimmt kohlensaures Kali allen Farbstoff auf. — Wässriges und besonders weingeistiges Kali nehmen den Farbstoff des Carajuru in reichlicher Menge, letzteres mit tief blutrother Farbe auf. ERDMANN.

Chicaroth löst sich leicht in *Weingeist*, die rubinrothe Lösung setzt beim Erkalten nichts ab und wird erst nach dem Einengen durch Wasser gefällt. BOUSSINGAULT. Es löst sich wenig mit gelber Farbe in *Aether*. ERDMANN. *Essigsäure* färbt sich damit dunkelgelb und lässt beim Stehen einen Theil mit carminrother Farbe fallen. Das Roth löst sich wenig mit brauner Farbe in *Terpenthinöl*, nicht in *Ricinus-*, *Oliven-* und *Ochsenklauen-Oel*, mit dem es jedoch ein sehr inniges carminrothes Gemenge bildet. BOUSSINGAULT.

2. *Rother Farbstoff der Wurzelrinde von Lithospermum arvense.* — Wird der Wurzelrinde durch essigsäurehaltigen Weingeist entzogen. Man destillirt den meisten Weingeist ab, verdunstet den Rest im Wasserbade, sammelt die aus dem wasserhaltigen Rückstande ausgeschiedene schwarze Masse, übergiesst sie noch feucht mit Aether, wobei sich fast alles löst, und verdunstet das Filtrat. Der zurückbleibende schwarze harzige Farbstoff trocknet auch bei längerem Erhitzen im Dampfbade nicht völlig aus, besser geschieht dieses, wenn man mit conc. wässrigem kohlensauren Natron behandelte, wobei sich ein kleiner Theil mit blauer Farbe auflöst, durch verdünnte Schwefelsäure in rothen Flocken fällbar. — Der Farbstoff löst sich in Vitriolöl mit schön rother Farbe, durch Wasser unter grüner Färbung fällbar. Er wird durch Salpetersäure rasch zerstört, löst sich in Aether mit blauer, in Weingeist mit violetter Farbe, die durch Alkalien blau wird. LUDWIG u. KROMAYER (*N. Br. Arch.* 96, 278; *Chem. Centr.* 1859, 87).

3. *Harziges Roth des spanischen Pfeffers.* — Man zieht das mit kochendem Weingeist bereitete Extract nacheinander mit Wasser und kaltem Weingeist aus, wo das Roth zurückbleibt. — Löst sich in heisser Kalilauge, durch Säuren blutroth fällbar, nicht merklich in kaltem Weingeist, aus der Lösung in heissem sich beim Erkalten in Flocken ausscheidend. BRACONNOT (*Ann. Chim. Phys.* 6, 124).

4. Nucin.

A. VOGEL jun. u. REISCHAUER. *N. Repert.* 5, 106. — Ferner 7, 1; Ausz. *N. Jahrb. Pharm.* 9, 328; *J. pr. Chem.* 73, 319.

BRACONNOT (*Ann. Chim.* 74, 303) und J. A. BUCHNER (*Repert.* 79, 355) untersuchten bereits den (veränderten) Farbstoff der grünen Wallnussschalen, letzterer unterschied eine *Juglanssäure* und ein *Juglansbraun*.

Vorkommen. In den grünen Schalen der Wallnüsse. Diese enthalten das Nucin fertig gebildet, aber in Begleitung eines anderen, der Pyrogallussäure verwandten Stoffs, der das Nucin bei Zutritt von Luft leicht zersetzt. — Ende Juni geschälte unreife Nüsse bedecken sich an der Luft mit kleinen gelben Krystallnadeln von Nucin, das auch in den Zellen der Schale unter dem Mikroskop erkannt werden kann. Die meisten Lösungsmittel, wie Aether, Weingeist, Chloroform oder Terpenthinöl entziehen den Nussschalen das Nucin, aber lassen es beim Verdunsten verändert, als dunkles Harz zurück, aus dem auch kein Nucin mehr sublimirt erhalten werden kann. Nur rectificirtes Benzol oder Schwefelkohlenstoff lassen, wenn sie kurze Zeit mit Nussschalen in Berührung waren, Nucinkrystalle beim Verdunsten, die sich indess bei Anwendung von Benzol leicht weiter verändern. — Aber zerstört man den das Nucin begleitenden Stoff

durch Schütteln des ätherischen Auszugs mit salpetersaurem Silberoxyd (oder salpeters. Kupferoxyd), wobei Ausscheidung von metallischem Silber erfolgt, so wird beim nachherigen Verdunsten der ätherischen Schicht Nucin erhalten, das sich nicht weiter verändert. — Der das Nucin zersetzende Stoff wird in folgender Weise erhalten. Man übergiesst Nussschalen mit Weingeist, entfernt die Tinctur, wenn sie eine gelbe und bevor sie eine grüne oder braune Farbe angenommen hat, fällt sie sogleich mit Bleizucker, zerlegt den abfiltrirten weissen Niederschlag mit Hydrothion und verdunstet das Filtrat, wo saures, herbe schmeckendes Gummi bleibt. Dieses mit Nucin in Berührung bräunt und zerstört dasselbe.

Darstellung. Man lässt die abgelösten und kaum zerkleinerten Schalen mit Aether übergossen 2 Stunden stehen, schüttelt die ätherische Tinctur nach dem Abgiessen mit wässrigem salpetersauren Kupferoxyd, in dem sich etwas überschüssiges Kupferoxydhydrat befindet, bis zum Eintreten rein blutrother Färbung, nimmt die Aetherschicht ab und lässt sie über Vitriolöl freiwillig verdunsten. (Beim Verdunsten an der Luft würde Bräunung und Zersetzung des Nucins eintreten.) In dem wässrigen salpetersauren Kupferoxyd bleibt ein Theil des Nucins gelöst, der durch vorsichtigen Zusatz von Salpetersäure, bis die anfangs rothe Farbe der Lösung blaugrün geworden, frei gemacht und nun durch Aether ausgezogen werden kann. — Sämmtliches erhaltene Nucin wird mit Quarzsand gemischt und im Sandbade, das in's Wasserbad gesetzt ist, auf 80 bis 90° erhitzt, wo bei wochenlang fortgesetztem Erhitzen reichliches Sublimat erhalten wird.

Eigenschaften. Rothgelbe, starkglänzende, sehr spröde, ½ Zoll lange Nadeln, oder kleine, anscheinend quadratische Säulen, unzersetzt sublimirbar und stickstofffrei.

Löst sich nicht in *Wasser*. Färbt sich mit wässrigem *Ammoniak*, wässrigen *reinen*, *borsauren* oder *phosphorsauren Alkalien*, mit *Bleiessig* prächtig purpurroth, löst sich in reichlicher Menge und wird durch Säuren in braunrothen Flocken gefällt.

Löst sich schwer in *Weingeist*, leicht in *Aether*.

Sauerstoffkern $C^{36}H^{16}O^{10}$.

Cetrarsäure.

$$C^{36}H^{16}O^{16} = C^{36}H^{16}O^{10},O^{6}.$$

BERZELIUS. *Schw.* 7, 317.
HERBERGER. *Repert.* 36, 226; 56, 273; 58, 271. — *Ann. Pharm.* 21, 137.
SCHNEDERMANN. *Ann. Pharm.* 54, 143.
SCHNEDERMANN u. KNOP. *Ann. Pharm.* 55, 144; *J. pr. Chem.* 36, 107.

Cetrarin. Von HERBERGER entdeckt, aber erst von SCHNEDERMANN u. KNOP rein dargestellt.

Vorkommen. Im isländisch Moos (*Cetraria islandica*). — *Sticta pulmonacea* hält einen ähnlichen, nicht weiter untersuchten Bitterstoff, KNOP u. SCHNEDERMANN's *Stictinsäure* (*J. pr. Chem.* 39, 367).

Darstellung. Man kocht isländisch Moos mit Weingeist unter Zusatz von kohlensaurem Kali aus, seiht ab, fällt den Absud mit verdünnter Salzsäure und Wasser und befreit den Niederschlag, welcher Cetrarsäure, Lichesterinsäure (VII, 1126) Tallochlor und andere Stoffe hält, durch aufeinanderfolgendes Ausziehen mit kochendem Weingeist von 42 bis 45 Proc., dann mit Aether, dem Rosmarinöl oder Campher zugesetzt ist, von den in diesen Flüssigkeiten löslichen Bestandtheilen. Aus dem zurückbleibenden grauweissen Gemenge von Cetrarsäure mit einem indifferenten weissen Körper nimmt kaltes wässriges 2-fach-kohlensaures Kali die Säure auf, welche man aus der alkalischen Lösung sogleich mit Salzsäure fällt

und durch Umkrystallisiren aus möglichst kleinen Mengen kochenden Weingeists reinigt. — Ein Theil der Cetrarsäure wird von dem schwachen Weingeist aufgenommen und scheidet sich mit der Lichesterinsäure beim Erkalten aus. Ihm wird nach VII, 1126 die Lichesterinsäure durch kochendes Steinöl entzogen, worauf man die ungelöst gebliebene Cetrarsäure mit 2-fach-kohlensaurem Kali reinigt. Ein anderer Theil der Cetrarsäure löst sich im rosmarinölhaltigen Aether und krystallisirt beim Abdestilliren und Erkalten ziemlich rein. SCHNEDERMANN u. KNOP. — Auch kann man den aus dem alkalischen Auszug der Flechte durch Salzsäure gefällten Niederschlag mit einem kalten Gemenge von Rosmarinöl und Weingeist waschen und dem Rückstande durch 2fach-kohlensaures Kali die Cetrarsäure entziehen. SCHNEDERMANN u. KNOP.

HERBERGER digerirt isländisch Moos mit 4 Th. Weingeist von 0,83 spec. Gew. eine Stunde bei 60 bis 70°, decanthirt, presst den Rückstand aus und zieht ihn noch 2 Mal mit kaltem Wasser aus. Die geklärte weingeistige Flüssigkeit scheidet beim Vermischen mit der wässrigen grünweisse Flocken aus, denen Weingeist etwas Cetrarin entzieht. Das Filtrat wird mit Schwefelsäure vermischt, wodurch Cetrarin niederfällt, das gesammelt, gepresst und noch feucht mit Aether oder Weingeist von 0,83 spec. Gew. zusammengestellt wird, wodurch Blattgrün und etwas Cetrarin ausgezogen werden. Der ungelöst gebliebene Theil mit 200 Th. absolutem Weingeist gekocht, löst sich bis auf anorganische Salze, aus dem Filtrat wird durch Erkälten und Einengen das reinere Cetrarin erhalten.

Bei Darstellung von Cetrarsäure werden noch folgende Körper gewonnen.

a. *Tallochlor*. — Der grüne Farbstoff der Flechte. Findet sich in dem zum Waschen der Cetrarsäure benutzten rosmarinölhaltigen Aether. Man verdunstet die nach dem Auskrystallisiren der mitaufgenommenen Cetrarsäure bleibende Lösung zur Trockne, löst den Rückstand in kochendem Weingeist, verdünnt mit Wasser, bis der Weingeistgehalt 42 bis 45 Proc. beträgt und filtrirt kochend. Durch dieses, mehrfach zu wiederholende Verfahren wird die Lichesterinsäure entfernt, worauf man den getrockneten Rückstand mit kochendem Steinöl auszieht. Es lösen sich Tallochlor und Fett, während Cetrarsäure und braune Substanzen zurückbleiben. Man unterwirft die Lösung nach Zusatz von Wasser der Destillation, trocknet den Rückstand, bis alles Steinöl verflüchtigt ist, löst ihn in Weingeist und fällt das Tallochlor entweder durch Digeriren mit Kalkhydrat, besser durch weingeistigen Bleizucker. Die hierdurch erzeugten grünen Flocken werden nach dem Abfiltriren und Auskochen mit Aether durch Essigsäure vom Bleioxyd geschieden. — Spröde, zerreibliche, grüne Masse, die sich nicht in Wasser, kaum in Salzsäure, aber in starkem Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen löst. SCHNEDERMANN u. KNOP.

b. *Ein gelbweisser, indifferenter Körper*. — Bleibt beim Auflösen der Cetrarsäure mit 2fach-kohlensaurem Kali zurück und ist durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Weingeist zu reinigen. — Geruchlos, geschmacklos. Hält 0,2 bis 0,3 Proc. Asche, nach Abzug derselben 67,39 bis 70,0 Proc. C, 10,82 bis 11,23 H und 0,51 Proc. Stickstoff. — Löst sich nicht in Wasser, Säuren, Alkalien, Aether und Oelen. Löst sich schwer in kochendem Weingeist, die Lösung wird beim Erkalten trübe und schleimig. SCHNEDERMANN u. KNOP.

Eigenschaften. Schneeweisses lockeres Gewebe von glänzenden, haarfeinen Nadeln, unter dem Mikroskop als lange Nadeln erscheinend. Nicht flüchtig und nicht ohne Zersetzung schmelzbar. Sehr bitter. Verliert bei 100° kein Wasser. SCHNEDERMANN u. KNOP. HERBERGER's Cetrarin bildet ein weisses, der Magnesia ähnliches Pulver, das luftbeständig, geruchlos und neutral ist.

	Bei 100°.		Knop u. Schnedermann. Mittel.
36 C	216	60,00	60,05
16 H	16	4,44	4,67
16 O	128	35,56	35,28
$C^{36}H^{16}O^{16}$	360	100,00	100,00

Nach Knop u. Schnedermann $C^{34}H^{16}O^{15}$, nach Hlasiwetz (*Wien. Acad. Ber.* 20, 208) $C^{34}H^{15}O^{15}$.

Zersetzungen. 1. Die Lösungen von Cetrarsäure in wässrigem Ammoniak und in den Alkalien verschlucken den *Sauerstoff* der Luft besonders beim Erhitzen, färben sich dabei braun und verlieren ihren bitteren Geschmack. — Wird Cetrarsäure bei Luftzutritt mit Kalilauge gekocht, bis der bittere Geschmack völlig verschwunden ist, dann durch Salzsäure gefällt, so hält der braune Niederschlag (*Lichenulminsäure* von Knop u. Schnedermann) bei 80° getrocknet 60,7 Proc. C, 4,3 H und 35 O, er löst sich wenig in Wasser mit bräunlicher Farbe und verbindet sich mit Basen; wird er in Ammoniak gelöst über Vitriolöl eingetrocknet, so bleibt eine in Wasser lösliche dunkelbraune Masse, die Erd- und Metallsalze fällt. Knop u. Schnedermann (*J. pr. Chem.* 40, 393).

Cetrarin bräunt sich bei 125°, entwickelt bei stärkerem *Erhitzen* rothgelbes, in der Kälte erstarrendes, saures Oel, schwärzt sich bei 160° und lässt endlich viel aufgeblähte Kohle. — Es wird bei langem Kochen mit *Wasser* braun gefärbt. — Conc. *Salpetersäure* bildet unter Salpetergasentwicklung ein gelbbraunes Harz und Oxalsäure. *Phosphorsäure* verwandelt es allmählich in Ulmin. — Färbt sich mit *Vitriolöl* erst gelb, dann braun und löst sich mit anfangs rothbrauner, dann dunkelblutrother Farbe; Wasser fällt aus der Lösung Ulmin. — Wässrige *Salzsäure* verwandelt Cetrarin bei gelindem Erwärmen in *Cetrarinblau*, welches beim Verdunsten als hellgrünblaue, bittere Masse zurückbleibt. Dieselbe wird durch Alkalien rasch in Ulmin verwandelt und löst sich in Vitriolöl mit dunkelblutrother Farbe; sie färbt sich mit conc. Salpetersäure schön carminroth, löst sich in mehr Salpetersäure mit gelber Farbe und ist durch Wasser anfangs unverändert fällbar. — Leitet man Salzsäuregas über Cetrarin, so wird in der Kälte nichts verschluckt und kein Cetrarinblau gebildet, beim Erhitzen verkohlt es unter Entwicklung einer gelbrothen Flüssigkeit und einer carminrothen halbfesten Masse. Herberger.

Verbindungen. Cetrarsäure löst sich fast gar nicht in *Wasser*, damit gekochtes Wasser nimmt schwach bitteren Geschmack an. Knop u. Schnedermann. — Cetrarin löst sich sehr wenig in *Schwefelkohlenstoff*. Herberger.

Sie löst sich sehr leicht in wässrigen reinen und kohlensauren Alkalien, die lebhaft gelben Lösungen schmecken sehr bitter und werden durch Säuren gefällt. Veränderung an der Luft vergl. oben. — Weingeistiges Cetrarin fällt die meisten Metallsalze. Herberger.

Cetrarsaures Ammoniak. — Die Lösungen der Säure in wässrigem Ammoniak bräunen sich an der Luft und beim Verdunsten. Kocht man Cetrarsäure mit Weingeist und festem kohlensaurem Ammoniak und concentrirt das gelbe Filtrat durch rasches Einkochen im Kolben, so scheidet sich aus der rothgelben Flüssigkeit beim Erkalten wenig Ammoniaksalz als gelbes, mikrokrystallisches Pulver, doch bleibt das meiste Salz in der Mutterlauge gelöst und unterliegt weiteren Veränderungen. — Im trocknen luftfreien Ammoniakgase erwärmt sich Cetrarsäure lebhaft, färbt sich citrongelb und nimmt 10,2 Proc. ihres Gewichts an Ammoniak auf, das

Ammoniaksalz $2NH^3,C^{36}H^{16}O^{16}$ (Rechnung 9,44 Proc. NH^3) bildend. Es riecht schwach nach Ammoniak, verliert diesen Geruch neben Vitriolöl und bildet dann mit Wasser schön gelbe, neutrale Lösung. KNOP u. SCHNEDERMANN.

Cetrarsaures Bleioxyd. — Man fällt das (neutrale) Ammoniaksalz mit Bleizucker. — Gelbe, in Wasser unlösliche Flocken. — Der aus weingeistiger Cetrarsäure durch weingeistigen Bleizucker gefällte Niederschlag hält wechselnde Mengen (38,7 bis 44,4 Proc.) Bleioxyd. SCHNEDERMANN u. KNOP.

			SCHNEDERMANN u. KNOP.
36 C	216	38,19	36,29
14 H	14	2,48	2,78
14 O	112	19,80	21,20
2 PbO	223,6	39,53	39,73
$C^{36}H^{14}Pb^2O^{16}$	565,6	100,00	100,00

Cetrarsaure Alkalien fällen *Eisenoxydsalze* braunroth, bei grösserer Verdünnung blutroth. — Cetrarsaures *Silberoxyd* ist ein gelber Niederschlag, der bald braun wird. SCHNEDERMANN u. KNOP.

Cetrarsäure löst sich schwer in kaltem, leicht in kochendem starkem *Weingeist.* Sie löst sich wenig in *Aether,* nicht in *fetten* und *flüchtigen Oelen.* SCHNEDERMANN u. KNOP. Sie verbindet sich nicht mit *Harnstoff.* HLASIWETZ. Weingeistiges Cetrarin wird durch *Gallussäure* oder *Gerbsäure* nicht gefällt. HERBERGER.

Sauerstoffstickstoffkern $C^{36}NH^{19}O^{6}$.

Pelosin.

$$C^{36}NH^{21}O^{6} = C^{36}NH^{19}O^{6},H^{2}.$$

WIGGERS. *Ann. Pharm.* 33, 81. Vorl. Mitth. *Ann. Pharm.* 27, 29.
BÖDEKER. *Ann. Pharm.* 69, 53; *Pharm. Centr.* 1849, 150; *Chem. Gaz.* 1849, 152; *Lieb. Kopp.* 1849, 385.
GR. WILLIAMS. *Chem. Gaz.* 1858, 321; *J. pr. Chem.* 76, 382; *Lieb. Kopp* 1858, 375.

Cissampelin. — Von WIGGERS entdeckt, besonders von BÖDEKER untersucht. — Findet sich in der *Radix Pareirae bravae*, die von *Cissampelos Pareira*, einer amerikanischen Menispermee stammt.

Darstellung. Man kocht die zerschnittene oder zerquetschte Wurzel 4 Mal mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, filtrirt das braune Decoct und versetzt es nach völligem Erkalten mit nicht überschüssigem kohlensaurem Natron. Hierbei scheidet sich ein starker graubrauner voluminöser Niederschlag aus, den man wäscht, trocknet, in schwefelsäurehaltigem Wasser löst und mit Thierkohle behandelt. Die filtrirte Lösung wird wieder mit kohlensaurem Natron gefällt, der nun schmutziggelbe Niederschlag gewaschen, völlig bei 100° getrocknet, zerrieben und mit absolutem Aether ausgezogen, welcher das Pelosin aufnimmt. Wasser im Niederschlage oder im Aether würde die Lösung des Pelosins verhindern, Weingeist fremde Stoffe mit ausziehen. — Die farblose ätherische Lösung lässt beim Verdunsten wasserfreies

Pelosin, durch etwas beim Einengen entstandenes Zersetzungsproduct gelblich gefärbt. WIGGERS. Ist die ätherische Lösung nicht völlig farblos, so wiederholt man nach dem Verdunsten des Aethers das Auflösen in Säure, Fällen mit kohlensaurem Natron und Ausziehen des getrockneten Niederschlages mit Aether. WIGGERS.

Eigenschaften. Gelblicher, durchsichtig-amorpher Firniss, zum weissen Pulver zerreiblich. WIGGERS. BÖDEKER. Bläut im feuchten oder gelösten Zustande Lackmus. Schmeckt widrig süsslich bitter. WIGGERS.

	Bei 120°.		BÖDEKER. Mittel.
36 C	216	72,24	71,93
N	14	4,68	
21 H	21	7,02	7,13
6 O	48	16,06	
$C^{36}NH^{21}O^6$	299	100,00	

Zersetzungen. 1. Schmilzt leicht beim *Erhitzen*, bräunt sich, bläht sich auf, stösst Geruch nach verbrennendem Brod aus, brennt mit heller russender Flamme und lässt aufgeblähte, schwierig zu verbrennende Kohle. WIGGERS. — 2. Das wasserhaltende oder gelöste Pelosin, nicht das völlig trockne, zersetzt sich in Berührung mit Luft und Licht, besonders rasch bei Gegenwart von Alkalien durch Bildung eines braunen, in Aether unlöslichen, in Alkalien löslichen Zersetzungsproducts, WIGGERS, und von BÖDEKER's *Pellutein*. Dabei wird Ammoniak entwickelt. BÖDEKER. — 3. Löst sich in schwacher *Salpetersäure* unzersetzt, solche von 1,25 spec. Gew. oder stärkere bildet beim Erwärmen zähe braungelbe Harzmasse, unlöslich in reinem und salpetersäurehaltigem Wasser, vielleicht denselben Körper, in welchen Pelosin an der Luft übergeht. WIGGERS. — 4. Liefert beim Destilliren mit *Kalihydrat* Methyl- und Bimethylamin, Pyrrhol (VII, 476) und brennbare Gase. GR. WILLIAMS.

Verbindungen. — Mit *Wasser.* — *Gewässertes Pelosin.* Pelosin bindet Wasser oder Wasserdampf mit grosser Schnelligkeit. BÖDEKER. Giesst man die ätherische Pelosinlösung auf Wasser und destillirt den Aether ab, so bleibt gewässertes Pelosin als weisses Pulver auf dem Wasser schwimmen. Beim Schütteln der ätherischen Lösung mit Wasser scheidet sich das Hydrat an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten aus. WIGGERS. — Fast weisses, amorphes Pulver. WIGGERS. Verliert nach dem Trocknen über Vitriolöl bei 120° 8,21 Proc. = 3 At. Wasser (Rechnung = 8,28 Proc. HO). BÖDEKER.

Pelosin löst sich nicht oder wenig in kaltem oder kochendem Wasser. WIGGERS.

Pelosin neutralisirt die *Säuren* vollständig. Die Salze sind unkrystallisirbar, nur das salzsaure Salz bildet nach WIGGERS kleine Warzen. Aus ihren wässrigen Lösungen fällen Ammoniak, reine und kohlensaure Alkalien gewässertes Pelosin als weissen voluminösen Niederschlag, leicht im überschüssigen Kali, im Ueberschuss der anderen Fällungsmittel schwierig oder nicht löslich. Die Salze

werden durch phosphorsaures Natron und Einfach-Chlorzinn reichlich weiss gefällt. WIGGERS.

Salzsaures Pelosin. — Man leitet in die Lösung des trocknen Pelosins in wasser- und weingeistfreiem Aether trocknes Salzsäuregas bis sie sauer reagirt, bringt die weissen Flocken rasch aufs Filter, wäscht sie ununterbrochen mit absolutem Aether, so lange derselbe noch Säure aufnimmt und bringt das Filter sogleich unter eine Glocke mit Vitriolöl. — Schneeweisses Pulver, das begierig Wasser anzieht und zur bernsteingelben Masse zusammenballt. Löst sich leicht und ohne Farbe in Wasser und Weingeist und bleibt beim Abdampfen als amorpher Firniss zurück. — Dass der Feuchtigkeit dargebotene Salz, über Vitriolöl getrocknet, verliert bei 110° 5,08 Proc. Wasser (2 At. = 5,24 Proc. HO). BÖDEKER.

Getrocknet.			BÖDEKER. Mittel.
36 C	216	64,38	63,69
N	14	4,17	4,08
22 H	22	6,55	6,59
6 O	48	14,32	14,56
Cl	35,5	10,58	11,08
$C^{36}NH^{21}O^{6}$,HCl	335,5	100,00	100,00

Pelosin lässt sich nicht mit Ueberchlorsäure verbinden. BÖDEKER (*Ann. Pharm.* 71, 63).

Chromsaures Pelosin. — Salzsaures Pelosin wird durch 2-fach-chromsaures Kali in lebhaft gelben Flocken gefällt, die beim Auswaschen schmutzig gelbbraun, beim Trocknen im Vacuum noch dunkler werden. — Wird bei 80° rasch dunkelbraun, entwickelt wenig über 100° Geruch nach Chinolin und Carbolsäure, während Chromoxyd und Kohle bleiben. BÖDEKER. Vergl. auch oben die Zersetzung von Pelosin mit Kalihydrat, der zufolge WILLIAMS das Auftreten von Chinolin für unwahrscheinlich hält.

Ueber Vitriolöl.			BÖDEKER. Mittel.
36 C	216	58,81	58,99
N	14	3,81	
23 H	23	6,26	5,55
8 O	64	17,42	
CrO^{3}	50,3	13,70	14,54
$C^{36}NH^{21}O^{6}$,CrO^{3}+2Aq.	367,3	100,00	100,00

Chlorgold fällt die Pelosinsalze schmutzig gelb, die überstehende Flüssigkeit färbt sich bald violett und setzt Gold ab. WIGGERS.

Chlorplatin-salzsaures Pelosin. — Man fällt weingeistiges salzsaures Pelosin durch Zweifach-Chlorplatin und wäscht den anfangs blassgelben Niederschlag mit Weingeist und Wasser, wobei er sich an den Rändern braun färbt. — Amorphes, sehr electrisches Pulver. Verliert nach dem Trocknen über Vitriolöl bei 110° nicht an Gewicht. Schmilzt bei stärkerem Erhitzen, bläht sich stark auf mit widrig durchdringendem Geruch. BÖDEKER.

	Bei 110°.		Bödeker.
36 C	216	42,79	43,50
N	14	2,77	
22 H	22	4,35	4,88
6 O	48	9,50	
Pt	98,7	19,53	19,48
3 Cl	106,5	21,06	
$C^{36}NH^{21}O^{6},HCl,PtCl^{2}$	505,2	100,00	

Die Pelosinsalze werden durch *Gerbstoff* reichlich weiss gefällt. Wiggers.

Pelosin löst sich sehr leicht in *Weingeist* und wird durch Wasser aus der Lösung als Hydrat gefällt. — Es löst sich langsam, aber reichlich in *Aether;* falls der Aether wasserhaltig ist, wird es zu gewässertem Pelosin, welches sich nicht in Aether löst. Wiggers.

Anhang zu Pelosin.

Pelluteïn.

Bödeker. *Ann. Pharm.* 69, 59.

Bildung. VII, 1450.

Man setzt gewässertes Pelosin längere Zeit der feuchten Luft und dem Lichte aus, bis es nach dem Trocknen nicht mehr in absolutem Aether löslich ist, und kocht um den Rest in Pelluteïn überzuführen in einer flachen Schale mehrmals mit Wasser. Die getrocknete Substanz wird mit absolutem Weingeist ausgekocht, wo die von braunen Humusflocken abfiltrirte Lösung beim Erkälten Pelluteïn in hellbraungelben Flocken ausscheidet, mit kaltem Weingeist zu waschen.

Hält bei 110° 73,88 Proc. C, 3,84 N, 6,18 H und 16,10 O, im Platindoppelsalz 17,84 Proc. Platin, woraus Bödeker die Formel $C^{42}NH^{21}O^{7}$, Gerhardt *(Traité* 4, 230) die Formel $C^{36}NH^{19}O^{6}$ berechnet.

Verhält sich gegen *Säuren* wie Pelosin. Erzeugt mit verschiedenen Reagentien dunkelgelbe Niederschläge. — Löst sich nicht in *Aether.*

Codeïn.

$$C^{36}NH^{21}O^{6} = C^{36}NH^{19}O^{6},H^{2}.$$

Robiquet. *J. Chim. méd.* 9, 96; *J. Pharm.* 19, 87; *Ann. Chim. Phys.* 51, 259; *Ann. Pharm.* 5, 106; *Schw.* 67, 297; Ausz. *Pogg.* 27, 650. — *N. J. Pharm.* 31, 10; *J. pr. Chem.* 72, 271.
Gregory. *J. Pharm.* 20, 85.
Couerbe. *Ann. Chim. Phys.* 59, 159.
Pelletier. *J. Pharm.* 21, 557; *N. Br. Arch.* 5, 158; *Ann. Pharm.* 16, 27. — *Ann. Chim. Phys.* 63, 185; *Ann. Pharm.* 22, 132.
Regnault. *Ann. Pharm.* 26, 25; *J. pr. Chem.* 16, 272.
Liebig. *Ann. Pharm.* 26, 44.
Dollfus. *Ann. Pharm.* 65, 215.
Anderson. *Edinb. Roy. Soc. Trans.* 20, 157; *Compt. chim.* 1850, 321; *Ann. Pharm.* 77, 341; *Pharm. Centr.* 1851, 337; *N. Ann. Chim. Phys.* 34, 493.

1832 von Robiquet entdeckt, besonders von Anderson untersucht.

Vorkommen. Im Opium. Das von Smyrna hält 0,62 bis 0,86 Proc., Mulder, 0,25 Proc. Schindler, das von Constantinopel 0,52 Proc. Schindler.

Couerbe erhielt aus 40 Pfd. Opium 1½ Unze Codeïn, Merck aus smyrnaer ¼, aus bengalischem ½ Proc.

Darstellung. Bei Verarbeitung von Opium nach Robertson-Gregory's Weise (VII, 1330) wird ein Gemenge (oder ein Doppelsalz) von salzsaurem Morphin und Codeïn erhalten, aus dessen wässriger Lösung Ammoniak das Morphin grösstentheils scheidet. Beim Einengen des salmiakhaltigen Filtrats krystallisirt anfangs vorzüglich salzsaures Codeïn, das man durch Umkrystallisiren vom meisten Salmiak befreit, in heissem Wasser löst und durch concentrirte Aetzkalilauge zerlegt, wodurch ein Theil des Codeïns als später erstarrendes Oel gefällt wird, ein anderer beim Erkalten krystallisirt. Die Mutterlaugen scheiden beim Einengen anfangs noch Codeïn, zuletzt Morphinkrystalle aus. Robiquet. Anderson. Man reinigt durch Waschen mit kaltem Wasser und Auflösen in Aether und lässt die ätherische Lösung unter Zusatz von Wasser verdunsten, wo gewässertes Codeïn anschiesst. Robiquet. Oder man löst in Salzsäure, kocht mit Thierkohle, fällt wieder mit Kalilauge und löst zur Entfernung von Morphin in wasserhaltigem Aether. Anderson. — Andere Darstellungsweisen siehe VII, 1332 und 1333.

Winckler (*Repert.* 45, 459) befreit den wässrigen Opiumauszug durch Ammoniak vom Morphin, durch salzsauren Kalk von Mekonsäure, durch Bleiessig vom Farbstoff, befreit das Filtrat mit Schwefelsäure vom Blei, behandelt es mit überschüssiger Kalilauge, setzt der Luft aus, bis das überschüssige Kali Kohlensäure angezogen hat und schüttelt mit Aether. Beim Verdunsten des Aethers bleibt ein gelblicher, nicht krystallischer Rückstand, aus dem nach Zusatz von Salzsäure salzsaures Codeïn krystallisirt.

Merck (*Ann. Pharm.* 11, 279) behandelt das durch Natronlauge gefällte Gemenge von Morphin und Codeïn mit kaltem Weingeist, neutralisirt die Tinctur vorsichtig mit Schwefelsäure, destillirt den Weingeist ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser, so lange Trübung erfolgt, verdunstet das Filtrat zum Syrup, übergiesst nach dem Erkalten mit Aether, fügt überschüssige Kalilauge hinzu und schüttelt. Aus dem abgehobenen Aether krystallisirt nach einigen Stunden das Codeïn, welches man durch Auflösen in Aether von anhängendem Oel reinigt.

O. Henry (*J. Pharm.* 21, 222; Ausz. *Ann. Pharm.* 15, 152) zieht 3 Unzen Opium mit lauem Wasser aus, engt das Filtrat etwas ein, fällt durch Ammoniak Morphin und Narcotin und dampft das Filtrat ab, wo meistens mekonsaurer Kalk niederfällt. Der nach Entfernung des Kalkniederschlages durch Galläpfelaufguss im Filtrat erzeugte Niederschlag wird nach IV, 152 in Weingeist gelöst, durch Bleizucker von der Gerbsäure, durch Hydrothion vom überschüssigen Blei befreit, worauf man das weingeistige Filtrat verdunstet und den braunen theerartigen Rückstand genau mit Salpetersäure neutralisirt. Nach 2-maligem Krystallisiren werden seidenglänzende Nadeln erhalten, aus denen Kali weisses Codeïn fällt.

Lösungen, welche Morphin, Codeïn und Opianyl halten, entzieht Aether nach dem Ansäuern mit Salzsäure nur letzteres. Pelletier.

Ueber Auffindung von Codeïn bei Vergiftungsfällen siehe Stas (an den VII, 1334 angegebenen Orten).

Eigenschaften. Wird aus Aether in kleinen farblosen wasserfreien Krystallen erhalten. Regnault. Anderson. Das aus wässriger Lösung angeschossene gewässerte Codeïn verliert sein Krystallwasser bei 100°. Anderson. — Schmilzt bei 100°, Couerbe, bei 150° und gesteht beim Erkalten krystallisch. Robiquet. Gewässertes Codeïn

schmilzt in kochendem Wasser zum Oel, indem es sein Krystallwasser verliert. COUERBE. — Reagirt stark alkalisch. ROBIQUET. ANDERSON. Giftig. KUNKEL. Bewirkt in Gaben von 0,15 bis 0,20 Gramm schweren trunkenen Schlaf, Gefühl von Betäubung, zuweilen Ekel und Erbrechen beim Erwachen, in Gaben von 0,020 bis 0,03 Grm. Beruhigung. ROBIQUET. Vergl. GREGORY (*J. Pharm.* 20, 85). — Molecularrotation links; $[\alpha]r = 118^{\circ}2$, kaum veränderlich durch Säuren, BOUCHARDAT u. BOUDET (*N. J. Pharm.* 23, 292; *Ann. Pharm.* 88, 213), und nicht bei verschiedener Temperatur. Die Drehung ist nicht proportional der gelösten Menge und nicht constant für verschiedene Farben. ROBIQUET.

		Wasserfrei.		ROBIQUET.	COUERBE.	REGNAULT.	GREGORY.	WILL.	ANDERSON.
36	C	216	72,24	70,36	71,85	73,12	73,18	73,28	72,03
	N	14	4,68	5,35	5,23	4,89	4,83		4,50
21	H	21	7,02	7,59	7,15	7,21	7,24	7,25	7,05
6	O	48	16,06	16,70	15,77	14,78	14,75		16,48
$C^{36}NH^{21}O^{6}$		299	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00		100,00

Nach REGNAULT $C^{35}NH^{20}O^{5}$, nach DOLLFUS $C^{34}NH^{19}O^{5}$; obige Formel von GERHARDT (*Rév. scient.* 10, 202; *N. Ann. Chim. Phys.* 7, 253) vorgeschlagen, wurde von ANDERSON als richtig erwiesen. — Hält 2 At CH mehr als Morphin. Isomer mit Pelosin (VII, 1450).

Amorphes Codeïn. — Wird die Lösung von Codeïn in mässig concentrirter überschüssiger Schwefelsäure einige Zeit (doch nicht zu lange und stark) erwärmt und mit kohlensaurem Natron gefällt, so entsteht ein grauer Niederschlag, den man nach dem Waschen in Weingeist löst und mit Wasser fällt. Derselbe hält 71,92 Proc. C, 7,53 H (bei lange fortgesetzter Behandlung mit Schwefelsäure 72,53 C, 6,84 H), ist also wie Codeïn zusammengesetzt. Er schmilzt bei 100° zum schwarzen Harz, löst sich nicht in Wasser, leicht in Säuren und bildet amorphe Salze, die beim Verdunsten zum Harz eintrocknen. Er löst sich leicht in Weingeist und wird daraus durch Aether gefällt. ANDERSON.

Zersetzungen. 1. Geschmolzenes Codeïn kriecht bei weiterem *Erhitzen* an den Wänden des Gefässes hinauf, ohne sich zu verflüchtigen; auf Platinblech *verbrennt* es mit Flamme ohne Rückstand. ROBIQUET. — 2. Mit *Jod* vergl. unten. — *Chlorjod* erzeugt Bijodocodeïn (VII, 1462). BROWN. — 3. *Bromwasser* löst Codeïnpulver schnell zu Hydrobrom-Bromcodeïn mit characteristischer rother Farbe; überschüssiges Brom verwandelt dieses Salz weiter in Hydrobrom-Tribromcodeïn, welches grösstentheils als Pulver niederfällt. ANDERSON. — 4. *Chlorgas* oder *Chlorwasser* bilden mit wässrigem Codeïn eine dunkelbraune Flüssigkeit, aus welcher Ammoniak amorphes, basisches Harz fällt. ANDERSON. — 5. In überschüssiger verdünnter Salzsäure gelöstes Codeïn wird durch angemessene Mengen *chlorsaures Kali* bei 70° in Chlorcodeïn verwandelt. ANDERSON. — 6. Löst sich in kaltem *Vitriolöl* ohne Färbung. RIEGEL. GUY. Die Lösung in überschüssiger mässig starker Schwefelsäure färbt sich nach einigem Erwärmen braun und lässt auf Zusatz von kohlensaurem Natron amorphes Codeïn (vergl. oben) fallen, bei fortgesetztem Erwärmen wird ein grünes Pulver erhalten, dem Sulphonarcotid (VII, 1082) entsprechend. ANDERSON. — 7. Starke *Salpetersäure* wirkt beim Erwärmen heftig ein, bildet rothe Dämpfe

und eine rothe Lösung, die beim Abdampfen ein gelbes Harz lässt, dessen rothe Lösung in Kalilauge beim Erhitzen viel Methylamin liefert. — Sehr verdünnte Salpetersäure bildet unter 100° Nitrocodeïn, das bei fortgesetztem Erwärmen durch Bildung des gelben Harzes wieder zerstört wird. ANDERSON.

Salpetersäurehaltiges Vitriolöl färbt Codeïn sogleich blassgrün, dann blaugrün, bei Spuren Salpetersäure grün. COUERBE. — Die farblose Lösung in Vitriolöl wird durch Bleisuperoxyd schmutzig braunroth, durch chromsaures Kali unter lebhafter Gasentwicklung dunkelgrün gefärbt. RIEGEL.

8. Codeïn entwickelt beim Erhitzen mit *Kalilauge*, festem Kalihydrat oder Kalkkalihydrat Methylamin und Propylamin [oder Trimethylamin? HOFMANN (*Ann. Pharm.* 79, 29)], dem, auch wenn die Zersetzung bei möglichst niedriger Temperatur erfolgt, Ammoniak beigemengt ist. Dabei sublimiren sich in den Hals der Retorte farblose, der Benzoesäure ähnliche Krystalle von alkalischer Reaction, die sich an der Luft bräunen, sich wenig in Wasser, leicht in Säuren lösen und durch Chlorplatin gefällt werden. Hat man bis hierhin nicht über 175° erhitzt, so ist der alkalische Rückstand in der Retorte schwarzbraun, durch Säuren unter Ausscheidung humusartiger Flocken zerlegbar, er giebt beim Rothglühen wenig nicht basisches Oel und noch flüchtige Basen, unter denen Ammoniak vorwaltet. ANDERSON. — 9. Concentrirtes weingeistiges Codeïn verschluckt eingeleitetes *Cyangas*, färbt sich gelb und braun und setzt, indem an der Stelle des Cyangeruchs Blausäuregeruch auftritt, Krystalle von Bicyancodeïn ab. ANDERSON. — 10. *Jodvinafer* bildet beim Erhitzen mit weingeistigem Codeïn Hydriod-Vinecodeïn. HOW.

Codeïn wird durch *salzsaures Eisenoxyd*, ROBIQUET, und durch *Jodsäure*, RIEGEL, nicht verändert.

Verbindungen. — *Mit Wasser.* A. *Zweifach-gewässertes Codeïn.* — Codeïn wird aus Wasser oder wasserhaltigem Aether in wasserhaltigen Krystallen (in kleinen, weissen, seidenglänzenden Schuppen, ROBIQUET) erhalten, die bei 100° 6,50 Proc. ROBIQUET, 5,65 Proc. GREGORY, 5,66 Proc. = 2 At. Wasser verlieren. ANDERSON. Spec. Gew. = 1,300. HUNT (*Lieb. Kopp* 1855, 566). Zweigliedrig. Fig. 53 ohne *a*, p und m. Die aus wässriger Lösung erhaltenen Krystalle ohne t, dafür aber noch ein Doma z haltend, welches die Kante zwischen t und a abstumpfen würde. y : y = 92°20' MILLER, 92°30' KOPP, 91°40' SENARMONT, 92°8' KEFERSTEIN; u : t = 140°23', z : t = 157°25', z : t = 141°37', y : u = 116°18', y : i = 116°45, u : i = 126°57' MILLER; u : u über m = 78°30' KOPP; u : u oben = 99°55' SENARMONT, 101°2' KEFERSTEIN; z : z oben = 134°45' SENARMONT, = 134°39' KEFERSTEIN; u : z = 163°20 KEFERSTEIN (*Pogg.* 99,275). Spaltbar nach t, MILLER (*Ann. Pharm.* 77,381), nach u. KOPP (*Krystallogr.* 266).

			GERHARDT.
36 C	216	68,14	67,82
N	14	4,41	
23 H	23	7,25	7,46
8 O	64	20,20	
$C^{36}NH^{21}O^{6} + 2HO$	317	100,00	

B. Codeïn löst sich in kaltem, reichlicher in heissem *Wasser*. 1000 Th. Wasser von 15° lösen 12,6, von 43° 37, von 100° 58,8 Th. Codeïn. ROBIQUET. Kocht man überschüssiges Codeïn mit Wasser, so schmilzt der ungelöste Theil zum Oel. ROBIQUET.

Mit Jod. — Jod bildet beim Zerreiben mit Codeïn eine braune, wenig in Wasser lösliche Verbindung, dieselbe wird auch durch weingeistiges Jod neben Hydriod-Codeïn erzeugt. PELLETIER. Jodtinctur fällt aus salzsaurem Codeïn kermesbraunen Niederschlag. v. PLANTA. — Aus der Lösung gleicher Theile Jod und Codeïn in der kleinsten Menge Weingeist scheiden sich beim Stehen kleine Krystalle, die im durchfallenden Lichte schön rubinroth, im auffallenden tief violett sind und demantartig, in starkem Lichte fast metallisch glänzen. ANDERSON. Braune, demantglänzende, in dünnen Blättchen durchsichtige Krystalle, zum dunkelorangefarbenen Pulver zerreiblich; eingliedrig mit unvollständiger Flächenausbildung. Zwei Säulenflächen u' und u (Fig. 70), von denen nur u eine hintere stark entwickelte Gegenfläche hat, welche für u' fehlt. Rechts von u zwei schiefliegende Prismenflächen d (die obere) und d' (die untere), denen auf der linken Seite des Krystalls die Gegenflächen fehlen. Die Basis p hat etwa die Form eines gleichseitigen Dreiecks. p : u' = 131°5'; p : u = 116°15'; d : d' = 77°42'; p : d = 141°9'; das untere p : d' = 141° 9'; u : u' = 147° 0; d : u = 128° 0'. Flächen u gekrümmt, die übrigen glatt und glänzend. HAIDINGER u. FÖTTERLE (*Pogg.* 80, 554).

Die Krystalle sind *Trijodcodeïn* = $C^{36}NH^{24}O^{6},3J$, sie werden durch Hydrothion unter Ausscheidung von Schwefel in Hydriod-Codeïn verwandelt, von warmem Vitriolöl mit brauner Farbe gelöst, von Salpetersäure langsam angegriffen. Kochende Kalilauge entzieht Jod und lässt Codeïn. Salpetersaures Silberoxyd fällt den grösseren Theil des Jods. — Sie lösen sich nicht in Wasser und Aether, in Weingeist mit rothbrauner Farbe. ANDERSON (*Edinb. N. Phil. Journ.* 50, 103; *Lieb. Kopp* 1850, 429).

Mit Säuren. — Codeïn verbindet sich mit den Säuren zu meist krystallisirbaren Salzen. ROBIQUET. Es fällt die Blei-, Eisen-, Kupfer-, Kobalt- und Nickelsalze. — Ammoniak fällt die Codeïnsalze nicht, ROBIQUET, es fällt kein Codeïn aus der salzsauren, aber einen Theil aus der essigsauren Lösung, PELLETIER; es fällt erst nach einiger Zeit das Codeïn aus seinen Salzen in kleinen undurchsichtigen Krystallen. ANDERSON. — Kalilauge fällt die Codeïnsalze sogleich, doch bleibt bei grossem Ueberschuss von Kali etwas Codeïn gelöst. ROBIQUET. PELLETIER. ANDERSON. Kohlensaures Natron fällt die Codeïnsalze nicht. ANDERSON. — Die Codeïnsalze sind fast unlöslich in Aether. PELLETIER.

Kohlensaures Codeïn. — Wird durch Zerlegen von salzsaurem Codeïn mit kohlensaurem Silberoxyd; nicht durch Einleiten von Kohlensäure zu in Wasser vertheiltem Codeïn oder durch Fällen von Codeïnsalzen mit kohlensauren Alkalien erhalten. — Zersetzt sich bald unter Freiwerden von Kohlensäure. H. HOW (*Chem. Gaz.* 1854, 341; *Lieb. Kopp* 1854, 518).

Phosphorsaures Codeïn. — Phosphorsaures Natron fällt salzsaures Codeïn nicht. v. PLANTA. — Man neutralisirt wässrige Phosphorsäure

mit Codeïn und vermischt die stark eingeengte Lösung mit Weingeist. — Kurze, dicke Säulen oder schöne Schuppen. Löst sich leicht in Wasser, daraus nicht krystallisirend. — Verliert bei 100° 6,27 Proc. = 3 At. Wasser (Rechn. = 6,35 Proc. HO. ANDERSON.

	Getrocknet.		ANDERSON.
36 C	216	54,27	54,25
N	14	3,52	
24 H	24	6,03	6,49
9 O	72	18,09	
PO^5	71	18,09	
$C^{36}NH^{21}O^6,3HO,PO^5$	397	100,00	

Unterschwefligsaures Codeïn. — Wie das Morphinsalz (VII, 1340) zu erhalten. — Rhombische Säulen, $C^{36}NH^{21}O^6,HO,S^2O^2 + 5Aq.$ haltend, die bei 100° 5 At. Wasser verlieren. Löst sich in 18 Th. kaltem Wasser, leichter in Weingeist. How (*Edinb. N. Phil. Journ. new series* 1, 47; *Lieb. Kopp* 1855, 571).

Schwefelsaures Codeïn. — Vierseitige Säulen und Nadelbüschel. ANDERSON. Zweigliedrig, die Flächen y, m und u der Fig. 53. y : y = 151° 12′; u : m = 113° 45′. Spaltbar nach m. MILLER. — Reagirt erst nach wiederholtem Umkrystallisiren neutral. Löst sich in 30 Th. kaltem Wasser, in weniger heissem. — Verliert bei 100° 11,3 Proc. = 5 At. Wasser (Rechnung = 11,45 Proc.). ANDERSON.

	Getrocknet.		ANDERSON. Mittel.
36 C	216	62,07	61,54
N	14	4,03	
22 H	22	6,39	6,51
7 O	56	16,03	
SO^3	40	11,49	11,65
$C^{36}NH^{21}O^6,HO,SO^3$	348	100,00	

Jodsaures Codeïn. — Durch Auflösen von Codeïn in überschüssiger Jodsäure. Feine fächerförmig vereinigte Nadeln. PELLETIER.

Hydriod-Codeïn. — Aus salzsaurem Codeïn scheidet Jodkalium erst bei längerem Stehen Krystallbüschel. v. PLANTA. — Wird durch Auflösen von Codeïn in heisser wässriger Hydriodsäure und Erkälten erhalten. PELLETIER. ANDERSON. — Lange, glänzende Nadeln. Löst sich in etwa 60 Th. kaltem, viel leichter in kochendem Wasser. ANDERSON. Die wässrige Lösung wird durch Ammoniak nicht, PELLETIER, die concentrirte nach einiger Zeit gefällt. ANDERSON.

	Bei 100°.		ANDERSON. Mittel.
36 C	216	48,60	48,40
N	14	3,15	
24 H	24	5,40	5,69
8 O	64	14,45	
J	126,3	28,40	28,22
$C^{36}NH^{21}O^6,HJ + 2Aq.$	444,3	100,00	

Ueberchlorsaures Codeïn. — Dem Morphinsalz (VII, 1341) ähnlich, noch löslicher in Wasser und Weingeist. Verpufft beim Erhitzen. BÖDEKER. (*Ann. Pharm.* 71, 63).

Salzsaures Codeïn. — 100 Th. Codeïn nehmen 12,76 Th. ROBIQUET, 12,59 REGNAULT, 14,18 Th. Salzsäuregas auf. GREGORY (Rechnung = 12,2 Th.). Das gebildete Salz ist neutral und völlig löslich in Wasser. REGNAULT. — Mit Codeïn gesättigte heisse wässrige Salzsäure erstarrt beim Erkalten fast völlig, aus verdünnterer Lösung werden kurze Nadelbüschel erhalten, die unter dem Mikroskop als 4-seitige Säulen mit 2 Flächen zugeschärft erscheinen. — Die Krystalle verlieren bei 100° 2,88 Proc. Wasser (= 1 At.) und behalten 3 At., die erst bei 121° neben etwas Säure fortgehen, so dass der Rückstand alkalisch reagirt. Sie lösen sich in 20 Th. Wasser von 15°5, in weniger als 1 Th. kochendem. ANDERSON. Ein Mal erhielt ANDERSON (direct aus der Mutterlauge des salzsauren Morphins) wasserfreie Krystalle, ein anderes Mal wurden die gewässerten Krystalle schon bei 100° wasserfrei.

	Wasserfrei.		ANDERSON. Mittel.
36 C	216	64,38	64,62
N	14	4,17	
22 H	22	6,55	6,76
6 O	48	14,32	
Cl	35,5	10,58	
$C^{36}NH^{21}O^6,HCl$	335,5	100,00	

	Gewässert.		ANDERSON. Bei 100°.
36 C	216	59,58	59,68
N	14	3,86	
25 H	25	6,89	7,08
9 O	72	19,88	
Cl	35,5	9,79	
$C^{36}HN^{21}O^6,HCl+3Aq.$	362,5	100,00	

Ein Doppelsalz von salzsaurem Codeïn mit *Salmiak* vermochte ANDERSON (*Chem. Soc. Qu. J.* 15, 446) nicht zu erhalten (Gegen ROBIQUET.).

Salpetersaures Codeïn. — Man fügt zu gepulvertem Codeïn allmählich Salpetersäure von 1,060 spec. Gew., doch nicht im Ueberschuss. — Krystallisirt aus der Lösung in kochendem Wasser in kleinen Säulen. Schmilzt beim Erhitzen und gesteht beim Erkalten zum braunen Harz, zersetzt sich bei stärkerer Hitze schnell und lässt dichte, schwer verbrennliche Kohle. ANDERSON.

	Bei 100°.		ANDERSON.
36 C	216	59,66	59,40
2 N	28	7,73	
22 H	22	6,07	6,54
12 O	96	26,54	
$C^{36}NH^{21}O^6,HO,NO^5$	362	100,00	

Chromsaures Codeïn bildet schöne gelbe Nadeln. ANDERSON. — Die Codeïnsalze werden durch *Phosphormolybdänsäure* (VI, 526) braungelb voluminös, SONNENSCHEIN, durch *Phosphorantimonsäure* (VII, 216) schmutzigweiss gefällt. SCHULZE. — Codeïn bildet mit *Jod-* und *Bromquecksilber* krystallisirbare Doppelsalze, denen des Morphins (VII, 1343) entsprechend, wie diese zu erhalten, löslich in heissem Wasser und Weingeist. GROVES. Aus salzsaurem Codeïn fällt *Jodquecksilberkalium* gelbweissen, pulvrigen Niederschlag, der sich nicht in Salzsäure löst. v. PLANTA.

Mit *Chlorquecksilber* erzeugt Codeïn weissen Niederschlag, der aus heissem Wasser oder Weingeist krystallisirt. ANDERSON. Salzsaures Codeïn wird durch Chlorquecksilber nicht gefällt. v. PLANTA.

Im salzsaurem Codeïn erzeugt *Dreifach-Chlorgold* braunen, in Salzsäure löslichen Niederschlag. v. PLANTA.

Chlorplatin-salzsaures Codeïn. — Aus mässig concentrirtem salzsaurem Codeïn fällt nicht überschüssiges Chlorplatin blassgelbes Pulver, das sich beim Stehen unter der Flüssigkeit in orangefarbene Krystallkörner verwandelt; von diesen setzt die Mutterlauge beim Stehen noch mehr ab. Bei verdünnteren Lösungen bleibt das Gemisch anfangs klar und scheidet dann feine, seidenglänzende Nadeln ab, die zu Büscheln gruppirt sind. ANDERSON. — Krystallisirt in schönen, dunkelgelben harten Nadeln, LIEBIG, aus der Lösung in heissem Wasser in Körnern und als Pulver, dabei tritt theilweise Zersetzung ein, auch wird es bei längerem Kochen mit überschüssigem Chlorplatin völlig zersetzt. — Die lufttrocknen Krystalle halten 4 At. Wasser, von denen bei 100° 3 At. = 5,15 Proc. entweichen, das 4. At. geht erst bei 121° fort, zugleich mit etwas Säure, wobei sich das Salz bräunt. ANDERSON. Löst sich leichter in Wasser als das Morphinplatinsalz. LIEBIG.

	Bei 100°.		ANDERSON. Mittel.
36 C	216	42,70	41,91
N	14	2,72	
23 H	23	4,47	4,76
7 O	56	10,94	
Pt	98,7	19,19	19,11
3 Cl	106,5	20,61	
$C^{36}NH^{21}O^{6}$,HCl,$PtCl^{2}$+Aq.	514,2	100,00	

LIEBIG fand 19,81 Proc. Platin (Wasserfrei? Rechnung = 19,53 Pt).

Mit *Einfach-Chlorpalladium* erzeugt Codeïn gelben Niederschlag, der sich beim Kochen unter Abscheidung von Palladium zersetzt. ANDERSON. — Salzsaures Codeïn wird durch *Chlor-Iridnatrium* nicht gefällt v. PLANTA.

Blausaures Codeïn ist unkrystallisirbar. ANDERSON.

Eisenblausaures Codeïn. — Weingeistiges Codeïn bildet mit weingeistiger Eisenblausäure weissen Niederschlag, der sich in überschüssiger Säure löst und bei längerem Stehen in weissen Nadeln anschiesst. — Leicht zersetzbar, lässt sich nicht umkrystallisiren. Zerfällt beim Erhitzen im trocknen oder gelösten Zustande unter Entwicklung von viel Blausäure, wobei sich weisses Einfach-Cyaneisen abscheidet, welches sich sogleich bläut. DOLLFUS.

Rothes Cyaneisenkalium fällt aus wässrigen Codeïnsalzen nach einiger Zeit krystallischen Niederschlag, dessen Lösung schon beim Verdunsten im Vacuum blaues Pulver abscheidet. DOLLFUS.

Schwefelblausaures Codeïn. — Schwefelcyankalium fällt essigsaures Codeïn anfangs nicht, nach 1/4 Stunde entstehen perlglänzende Krystalle, die beim Erhitzen der Flüssigkeit rasch verschwinden, beim Erkalten wieder erscheinen. O. HENRY (*J. Pharm.* 24, 194). Der Niederschlag hält schwefelblausaures Codeïn mit Schwefelcyankalium, welches letztere sich kaum durch 6—8-maliges Umkrystallisiren entfernen lässt, daher man das Salz aus Schwefelblausäure und Codeïn darstellt. DOLLFUS. — Schöne wasserhelle, sternförmig ge-

ordnete Nadeln, die bei 100° schmelzen, Dollfus, und dabei 2,47 Proc. = 1 At. Wasser (Rechn. = 2,45 Proc.) verlieren. Anderson.

			Dollfus. Bei 90°.	Anderson. Bei 100°.
38 C	228	63,88	62,30	63,20
2 N	28	7,82		
22 H	22	6,14	6,13	6,38
6 O	48	13,43		
2 S	32	8,93		9,04
$C^{36}NH^{21}O^6,C^2NHS^2$	358	100,00		

Die Krystalle halten 16,68 Proc. Schwefelblausäure (Rechnung = 16,52 Proc.). Dollfus. — Das bei 90° getrocknete Salz von Dollfus hält ½ At. Wasser (Rechn. = 62,46 C, 5,9 H). Gerhardt (*N. J. Pharm.* 13, 308).

Essigsaures Codeïn ist krystallisirbar, nicht zerfliesslich. O. Henry.

Oxalsaures Codein. — Krystallisirt aus der heissen Lösung beim Erkalten in kurzen Säulen und Schuppen, die bei 100° 7 Proc. = 3 At. (Rechn. 7,27 Proc.) Wasser verlieren, sich bei 121° bräunen und darauf zersetzen. — Löst sich bei 15°5 in 30 Th., bei 100° in ½ Th. Wasser. Anderson.

	Bei 100°.		Anderson.
38 C	228	66,28	66,19
N	14	4,07	
22 H	22	6,39	6,60
10 O	80	23,26	
$C^{36}NH^{21}O^6,C^2HO^4$	344	100,00	

Tartersaures Codeïn ist nicht krystallisirbar. Anderson. — *Pikrinsäure* fällt aus salzsaurem Codeïn schwefelgelbes Pulver. v. Planta. Weingeistige Pikrinsäure fällt weingeistiges Codeïn kaum. G. Kemp. — Die Codeïnsalze werden reichlich durch *Galläpfeltinctur* gefällt. Robiquet. *Gerbsäure* fällt Codeïn bis zu 1/900 Verdünnung. O. Henry (*J. Pharm.* 21, 212). Salzsaures Codeïn verhält sich dem Morphinsalz gleich gegen Gallustinctur und Galläpfelaufguss. v. Planta.

Mit salzsaurem *Morphin* bildet salzsaures Codeïn ein Doppelsalz, nach VII, 1331 zu erhalten. Dasselbe hält auf 1 Th. Morphin 3 Th. Codeïn. Köne (*Bull. de l'acad. de Bruxelles* 1837, *P.* 424).

C. *Mit Alkalien.* Codeïn löst sich in wässrigem *Ammoniak*, O. Henry, in 68,5 Th. mässig starkem Ammoniakwasser von 15°5, also etwa ebenso reichlich wie in Wasser. Anderson. Es löst sich nicht in alkalischen Flüssigkeiten. Robiquet. Vergl. oben. Es wird aus der gesättigten wässrigen Lösung durch concentrirte Kalilauge nicht gefällt. Anderson.

Löst sich in *Weingeist* und *Aether*. Henry. Robiquet. Die Lösung in Aether gibt beim Verdunsten anfangs einige Krystalle, dann bleibt (bei Weingeistgehalt, Anderson) ein Syrup, der erst auf Zusatz von Wasser krystallisirt. Robiquet.

Sauerstoffjodstickstoffkern $C^{36}NH^{17}J^{2}O^{6}$.

Bijodocodeïn.

$$C^{36}NH^{19}J^{2}O^{6} = C^{36}NH^{17}J^{2}O^{6},H^{2}.$$

J. Brown. *Edinb. Roy. Soc. Trans.* 21, 1, 49; *Phil. Mag.* (4) 8, 201; *Ann. Pharm.* **92**, 325; *J. pr. Chem.* 63, 370; *Pharm. Centr.* 1854, 797; *Lieb. Kopp* 1854, 510.

Aus concentrirtem wässrigem salzsaurem Codeïn scheidet wässriges Chlorjod (durch Einleiten von Chlor zu mit Wasser zerriebenem Jod, bis fast vollständige Lösung erfolgt ist, zu erhalten) gelben krystallischen Niederschlag, der aus der heiss bereiteten, mässig verdünnten Lösung in Weingeist beim Erkalten in Krystallsternen anschiesst.

Die Krystalle sind jodhaltig (Hydriod-Bijodocodeïn oder Bijodocodeïn? Kr.); sie verlieren einen Theil ihres Jods beim Umkrystallisiren aus Weingeist und werden aus ihrer conc. weingeistigen Lösung als amorphe Masse wieder erhalten. Sie lösen sich nicht in Wasser, aber in kalter Salzsäure und scheiden beim Erhitzen Oel aus, das später flockig erstarrt. Sie werden aus der salzsauren Lösung durch Kali und Ammoniak gefällt. — Mit Zweifach-Chlorplatin in salzsaurer Lösung zusammengebracht, bilden sie gelben Niederschlag welcher 12,20 Proc. Platin hält, der Formel $C^{36}NH^{19}J^{2}O^{6},HCl,PtCl^{2} + HO$ entsprechend (Rechnung = 11,95 Proc. Pt.)

Sauerstoffbromstickstoffkern $C^{36}NH^{18}BrO^{6}$.

Bromcodeïn.

$$C^{36}NH^{20}BrO^{6} = C^{36}NH^{18}BrO^{6},H^{2}.$$

Anderson. *Ann. Pharm.* 77, 362.

Darstellung. Man fügt zu feingepulvertem Codeïn nach und nach kleine Mengen Bromwasser, bis sich alles Codeïn gelöst hat (wobei sich, wenn das Bromwasser gesättigt war, kleine Krystalle von Hydrobrom-Bromcodeïn absetzen), fällt das gebildete Bromcodeïn sogleich als silberweisses Pulver durch Ammoniak und befreit den Niederschlag von mitniedergefallenem Codeïn durch Auflösen in Salzsäure, Fällen mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus Weingeist. Hält leicht kleine Mengen Codeïn zurück.

Eigenschaften. Die wasserhaltigen Krystalle werden bei 100° wasserfrei erhalten. Schmilzt in der Hitze zur farblosen Flüssigkeit.

	Bei 100°.		Anderson.
36 C	216	57,14	57,21
N	14	3,70	
20 H	20	5,29	5,44
Br	80	21,16	21,50
6 O	48	12,71	
$C^{36}NH^{20}BrO^{6}$	378	100,00	

Zersetzt sich etwas über dem Schmelzpunct. — Die Lösung in *Vitriolöl* färbt sich beim Erhitzen dunkel. — Wird durch *Salpetersäure* schwieriger als Codeïn zersetzt. — Wird durch mehr

Brom allmählich in niederfallendes Hydrobrom-Tribromcodeïn verwandelt.

Das *krystallisirte Bromcodeïn* bildet 2-flächig-zugeschärfte Säulen oder kleine glänzende Krystalle, die bald 2,32 Proc. = 1 At., bald 6,66 Proc. = 3 At. Wasser halten.

Hydrobrom-Bromcodeïn. — Kleine Säulen, wenig in kaltem, sehr leicht löslich in heissem Wasser. Verliert sein Krystallwasser nicht bei 100°.

	Bei 100°.		Anderson.
36 C	216	45,28	45,18
N	14	2,93	
2 Br	160	33,54	
23 H	23	4,84	5,25
8 O	64	13,41	
$C^{36}NH^{20}BrO^{6},HBr + 2Aq.$	477	100,00	

Salzsaures Bromcodeïn bildet Nadelsterne, die dem salzsauren Codeïn gleichen. — *Chlorplatin-salzsaures Bromcodeïn* ist ein hellgelbes, nicht in Wasser und Weingeist lösliches Pulver, das 16,98 Proc. Platin (Rechn. = 16,89 Proc. Pt) hält.

Bromcodeïn löst sich leicht in *Weingeist*, besonders in heissem, kaum in *Aether*.

Sauerstoffbromstickstoffkern $C^{36}NH^{16}Br^{3}O^{6}$.

Tribromcodeïn.

$C^{36}NBr^{3}H^{18}O^{6} = C^{36}NBr^{3}H^{16}O^{6},H^{2}$.

Anderson. *Ann. Pharm.* 77, 365.

Man fügt zu dem durch Bromwasser in wässriges Hydrobrom-Bromcodeïn verwandelten Codeïn mehr Bromwasser, bis ein neuer Zusatz auch nach einem Tage keinen lebhaft gelben Niederschlag mehr bewirkt. Man sammelt das gefällte Hydrobrom-Tribromcodeïn, wäscht es mit Wasser, löst in Salzsäure, fällt durch Ammoniak Tribromcodeïn und reinigt den flockigen Niederschlag durch Waschen mit Wasser, Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser, dann noch durch Lösen in Weingeist und Fällen mit Aether.

Weisser, schwerer, amorpher Niederschlag, nach dem Trocknen grau.

	Bei 100°.		Anderson.
36 C	216	40,27	39,69
N	14	2,61	
3 Br	240	44,77	44,68
18 H	18	3,35	3,66
6 O	48	9,00	
$C^{36}NH^{18}Br^{3}O^{6}$	536	100,00	

Wird beim *Erhitzen* braun und zersetzt sich beim Schmelzen völlig, sehr schwer verbrennliche Kohle lassend.

Löst sich nicht in *Wasser*. — Verhält sich noch als schwache Basis, bildet amorphe und wenig lösliche Salze.

Hydrobrom-Tribromcodeïn. — Lebhaft gelbes, amorphes Pulver, nur wenig in kaltem Wasser löslich, etwas mehr in heissem.

	Bei 100°.		ANDERSON. Mittel.
72 C	432	32,84	32,21
2 N	28	2,12	
9 Br	720	54,75	55,03
39 H	39	2,96	2,85
12 O	96	7,33	
$2C^{36}NBr^{3}H^{18}O^{6},3HBr$	1315	100,00	

Salzsaures Tribromcodeïn. — Scheidet sich aus der Lösung des Tribromcodeïns in heisser verdünnter Salzsäure beim Erkalten als amorphes Pulver.

Chlorplatin-salzsaures Tribromcodeïn. — Braungelbes, in Wasser und Weingeist lösliches Pulver. Hält bei 100° 13,07 Proc. Platin, also $C^{36}NBr^{3}H^{18}O^{6},HCl,PtCl^{2}$ (Rechn. = 13,29 Proc. Pt).

Tribromcodeïn löst sich leicht in *Weingeist*, nicht in *Aether*.

Sauerstoffchlorstickstoffkern $C^{36}NH^{18}ClO^{6}$.

Chlorcodeïn.

$$C^{36}NH^{20}ClO^{6} = C^{36}NH^{18}ClO^{6},H^{2}.$$

ANDERSON. *Ann. Pharm.* 77, 368.

Man fügt zu der Lösung von Codeïn in überschüssiger verdünnter Salzsäure bei 65 bis 70° nach und nach feingepulvertes chlorsaures Kali, so lange der auf Zusatz von Ammoniak in einer Probe der Flüssigkeit entstehende Niederschlag noch zunimmt, fällt die ganze Flüssigkeit mit schwach überschüssigem Ammoniak, löst den silberglänzenden krystallischen Niederschlag in Salzsäure, behandelt mit Thierkohle, fällt wieder durch Ammoniak und lässt aus heissem Weingeist krystallisiren. Zu lang dauernde Einwirkung des chlorsauren Kalis würde weitere Zersetzungsproducte erzeugen, doch ist, weil stets von diesen entsteht, die vom Chlorcodeïn abfiltrirte Flüssigkeit dunkelroth gefärbt.

Die aus Wasser erhaltenen Krystalle sind gewässertes Chlorcodeïn, sie werden durch Trocknen bei 100° wasserfrei.

	Bei 100°.		ANDERSON. Mittel.
36 C	216	64,76	64,81
N	14	4,19	
Cl	35,5	10,64	10,32
20 H	20	5,99	6,15
6 O	48	14,42	
$C^{36}NH^{20}ClO^{6}$	333,5	100,00	

Wird durch kochende *Salpetersäure* schwieriger als Codeïn zersetzt, entwickelt rothe Dämpfe und eigenthümlich, sehr stechend riechende Gase. — Löst sich in kaltem *Vitriolöl* und schwärzt sich mit heissem.

Gewässertes Chlorcodeïn. — Wird aus heissem Wasser in kleinen Säulen erhalten, denen des Bromcodeïns sehr ähnlich und viel-

leicht isomorph. — Verliert bei 100° 7,36 Proc. = 3 At. Wasser (Rechnung = 7,48 Proc. HO).

Löst sich sehr wenig in heissem Wasser. — Die Salze des Chlorcodeïns sind denen des Bromcodeïns ähnlich.

Schwefelsaures Chlorcodeïn. — Strahlig vereinigte kurze Säulen, leicht löslich in heissem Wasser und Weingeist.

	Krystalle.		ANDERSON.
$C^{36}NH^{20}ClO^{6}$	333,5	79,63	
SO^{3},HO	49	11,75	11,90
4 HO	36	8,62	8,76
$C^{36}NH^{20}ClO^{6},SO^{3},HO + 4Aq.$	418,5	100,00	

Salzsaures Chlorcodeïn. — Leicht lösliche Nadelbüschel.

Chlorplatin-salzsaures Chlorcodeïn. — Das salzsaure Salz giebt mit Chlorplatin blassgelben, wenig in Wasser löslichen Niederschlag.

	Bei 100°.		ANDERSON.
36 C	216	40,02	40,30
N	14	2,59	
21 H	21	3,89	4,09
6 O	48	8,91	
Pt	98,7	18,28	18,29
4 Cl	142	26,31	
$C^{36}NH^{20}ClO^{6},HCl,PtCl^{2}$	539,7	100,00	

Chlorcodeïn löst sich leicht in starkem *Weingeist*, besonders in heissem, nur wenig in *Aether*.

Sauerstoffnitrostickstoffkern $C^{36}NH^{18}XO^{6}$.

Nitrocodeïn.

$$C^{36}N^{2}H^{20}O^{10} = C^{36}NH^{18}XO^{6},H^{2}.$$

ANDERSON. *Ann. Pharm.* 77, 358. — Vorläuf. Mitth. *Ann. Pharm.* 75, 80.

Darstellung. Vergl. VII, 1456. Man fügt zu mässig und nicht bis zum Sieden erwärmter Salpetersäure von 1,06 spec. Gew. feingepulvertes Codeïn, erwärmt noch einige Minuten oder so lange, bis Ammoniak in einer Probe der Flüssigkeit einen starken Niederschlag erzeugt, und neutralisirt die ganze Flüssigkeit sogleich mit Ammoniak, wodurch Nitrocodeïn in silberglänzenden Blättchen gefällt wird. Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, mit Thierkohle gekocht, mehrmals durch Ammoniak gefällt, um Harz und unverändertes Codeïn zu beseitigen und aus verdünntem Weingeist oder Aetherweingeist umkrystallisirt. — Nur bei aufmerksamer Arbeit gelingt es die weitere Zersetzung des Nitrocodeïns durch Salpetersäure zu vermeiden, die sich durch Entwicklung rother Dämpfe und rothe Färbung der mit Ammoniak gefällten Flüssigkeit kund giebt.

Eigenschaften. Gelbe oder hellrehfarbene seidenglänzende feine Nadeln, bei mikroskopischer Betrachtung als 4-seitige Säulen mit 2 Flächen zugeschärft erscheinend. — Schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen zum gelben Oel, das beim Erkalten krystallisch erstarrt.

	Krystalle.		ANDERSON. Mittel.
36 C	216	62,79	62,66
2 N	28	8,11	
20 H	20	5,81	5,85
10 O	80	23,29	
$C^{36}NH^{20}XO^{6}$	344	100,00	

Zersetzungen. Verpufft bei stärkerer *Hitze* ohne Flamme, dichte Kohle lassend. — Beim Erwärmen mit *Hydrothion-Ammoniak* wird unter Fällung von Schwefel ein braunes Filtrat erhalten, aus dem Ammoniak braunen amorphen Niederschlag fällt. Dieser liefert durch Auflösen in Salzsäure, Kochen mit Thierkohle und Fällen mit Ammoniak eine hellgelbe Basis, leicht löslich in Weingeist, daraus in der Regel als amorphes Pulver, ein Mal in braunen Krystallen sich abscheidend, vielleicht *Azocodeïn*, $C^{36}N^{2}H^{22}O^{6}$.

Verbindungen. Nitrocodeïn löst sich wenig in heissem *Wasser*, beim Erkalten krystallisirend. — Es bildet mit den *Säuren* neutrale, lösliche Salze, aus denen Ammoniak oder Kali das Nitrocodeïn als Krystallpulver fällen.

Schwefelsaures Nitrocodeïn. — Neutrale Nadelbüschel, sehr löslich in heissem Wasser. Hält bei 100° entwässert 10,13 Proc. Schwefelsäure, der Formel $C^{36}NH^{20}XO^{6},SO^{3},HO$ entsprechend (Rechnung = 10,17 Proc. SO^{3}).

Salzsaures Nitrocodeïn. — Nitrocodeïn löst sich leicht in Salzsäure und liefert beim Verdunsten das Salz als harzige Masse.

Chlorplatin-salzsaures Nitrocodeïn. — Das salzsaure Salz fällt aus Chlorplatin gelbes, nicht in Wasser und Weingeist lösliches Pulver. — Das lufttrockne Pulver verliert bei 100° 6,56 Proc. Wasser = 4 At. (Rechn. = 6,14 Proc. HO).

	Bei 100°.		ANDERSON.
36 C	216	39,25	39,11
2 N	28	5,08	
21 H	21	3,81	4,09
10 O	80	14,58	
Pt	98,7	17,93	17,88
3 Cl	106,5	19,35	
$C^{36}NH^{20}XO^{6},HCl,PtCl^{2}$	550,2	100,00	

Das *oxalsaure Salz* bildet schön gelbe kurze Säulen, leicht in Wasser löslich.

Nitrocodeïn löst sich reichlich in heissem *Weingeist*, wenig in *Aether*.

Gepaarte Verbindungen des Codeïns.

Bicyancodeïn.

$C^{40}N^{3}H^{21}O^{6} = C^{36}Cy^{2}AdH^{17}O^{6},H^{2}$.

ANDERSON. *Ann. Pharm.* 77, 371.

Man leitet langsam Cyangas in die möglichst concentrirte Lösung des Codeïns in Weingeist, sammelt die erzeugten Krystalle und setzt das Filtrat nochmals der Wirkung des Cyans aus, wo

noch mehr, aber unreinere Krystalle erhalten werden. Man löst sie in warmem Aetherweingeist, durch welchen Cyangas geleitet wurde, um dadurch noch etwa unverändertes Codeïn umzuwandeln, und reinigt die beim Erkalten wiedererscheinenden farblosen oder gelblichen Krystalle durch nochmaliges Umkrystallisiren aus heissem Weingeist oder Aetherweingeist.

Stark glänzende, dünne, sechsseitige Blätter. Frei von Krystallwasser.

	Im Vacuum.		Anderson.
40 C	240	68,37	68,13
3 N	42	11,68	11,66
21 H	21	5,97	6,05
6 O	48	13,97	14,16
$C^{40}N^{3}H^{21}O^{6}$	351	100,00	100,00

Bicyancodeïn löst sich schwer in *Wasser*, leichter auf Zusatz von *Weingeist*. Die wässrige Lösung scheidet beim Verdunsten Codeïnkrystalle ab. — Bildet mit *Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure* schwer lösliche krystallische Verbindungen, die bei 24-stündigem Aufbewahren Geruch nach Blausäure entwickeln und schon vorher mit Kali Ammoniak ausgeben. Zusatz von *Chlorplatin* zur salzsauren Lösung entwickelt sogleich Blausäure.

Vinecodeïn.

$$C^{40}NH^{25}O^{6} = C^{36}N(C^{4}H^{5})H^{19}O^{6},H^{2}.$$

H. How. *Chem. Soc. Qu. J.* 6, 125; *Ann. Pharm.* 88, 339.

Aethylcodeïn.

Ein Gemenge von fein gepulvertem Codeïn mit Jodvinafer und einer zur Lösung des Codeïns ausreichenden Menge absolutem Weingeist erstarrt, wenn es im zugeschmolzenen Rohr 2 Stunden im Wasserbade erhitzt wird, durch Bildung von Hydriod-Vinecodeïnkrystallen. Diese werden gesammelt, mit Weingeist gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt.

Ihre wässrige Lösung wird durch Silberoxyd zerlegt; das erzeugte *wässrige Vinecodeïn* reagirt stark alkalisch, zieht beim Eindampfen Kohlensäure an und lässt gefärbten durchscheinenden Rückstand. Dieser letztere wird beim Erhitzen mit Jodvinafer in ähnlicher Weise wie Formemorphin (VII, 1350) beim Erhitzen mit Jodformafer zerlegt, ohne dass dabei ein Bivinecodeïn erhalten wird.

Hydriod-Vinecodeïn bildet weisse Nadelbüschel. Seine wässrige Lösung wird durch Ammoniak oder Kali nicht gefällt, aber trübt sich beim Kochen mit Kalilauge, wie es scheint durch Zersetzung des Vinecodeïns. — Es löst sich leicht in kaltem Wasser.

	Bei 100°.		How.
40 C	240	52,73	52,59
N	14	3,07	
26 H	26	5,71	5,87
6 O	48	10,57	
J	127	27,92	27,91
$C^{36}N(C^{4}H^{5})H^{20}O^{6},HJ$	455	100,00	

Stammkern $C^{36}H^{28}$.

Sycocerylalkohol.

$$C^{36}H^{30}O^2 = C^{36}H^{28},H^2O^2.$$

W. DE LA RUE u. H. MÜLLER. *Lond. R. Soc. Proc.* 10, 298; *Phil. Mag.* (4) 20, 225; *Ann. Pharm.* 116, 255; *Krit. Zeitschr.* 3, 743; *Chim. pure* 2, 410. — *Phil. Trans.* 1860, 43; *Chem. Soc. Qu. J.* 15, 62; *J. pr. Chem.* 89, 221; *Chem. Centr.* 1862, 705; *Lieb. Kopp* 1861, 637.

Vorkommen. Als Essigsycocerylester im Harz von *Ficus rubiginosa* von New South Wales.

Darstellung. Man entzieht dem Harz durch kalten Weingeist das darin lösliche Sycoretin und kocht den Rückstand mit Weingeist aus, wo die Lösung beim Erkalten Krystalle von Essigsycocerylester und gegen Ende der Krystallisation wenig einer anderen flockigen Substanz abscheidet. Indem man die Lösung nur bis auf 40° abkühlen lässt, die Krystalle abseiht, aus kochendem Weingeist umkrystallisirt und mit einer zur vollständigen Lösung ungenügenden Menge Aether von 30° Temp. behandelt, wird der Essigsycocerylester rein erhalten, während eine neutrale krystallische Substanz (75,56 Proc. C, 12,3 H haltend) als in Aether unlöslich zurückbleibt. Man zerlegt den Essigsycocerylester durch Kochen mit einer Lösung von Natrium in Weingeist, fällt den gebildeten Sycocerylalkohol durch Zusatz von Wasser und krystallisirt ihn aus Weingeist um.

Eigenschaften. Wawellitartig geordnete, sehr dünne Krystalle, dem Coffeïn ähnlich. Schmilzt bei 90° zur Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist und beim Erkalten krystallisch erstarrt, nach stärkerem Erhitzen erstarrt sie zum durchsichtigen Glase, welches erst in Berührung mit Weingeist krystallisch wird. Theilweis unverändert destillirbar.

			DE LA RUE u. MÜLLER. Mittel.
36 C	216	82,44	82,39
30 H	30	11,45	11,38
2 O	16	6,11	6,23
$C^{36}H^{30}O^2$	262	100,00	100,00

Mit Benzalkohol (VI, 12) und Cuminalkohol (VII, 137) homolog.

Zersetzungen. 1. Wird durch Kochen mit verdünnter *Salpetersäure* nur langsam angegriffen; das nach 6 Stunden gebildete dunkelgelbe Harz lässt, wenn es nach dem Waschen und Trocknen im warmem Weingeist gelöst wird, weisse und gelbe Krystalle anschiessen, leicht löslich in wässrigem Ammoniak und Kali und durch weingeistigen Bleizucker fällbar, also wohl ein Gemenge von *Sycocerylsäure*, $C^{36}H^{28}O^4$ und Nitrosycocerylsäure. — 2. Mässig verdünnte wässrige *Chromsäure* bildet bei 8-stündigem Kochen keine Sycocerylsäure, ein Mal erzeugte sie neutrale dünne Säulen, vielleicht Sycocerylaldehyd, $C^{36}H^{28}O^2$. — 3. Löst sich leicht in *Vitriolöl* zur braunen Flüssigkeit, aus welcher Wasser klebriges Harz fällt; es bleibt keine gepaarte Schwefelsäure gelöst. — 4. Wird durch *Brom* und *Chlor* leicht angegriffen, durch *Jod* in gelbe Krystalle

verwandelt. — 5. In Benzol aufgelöster Sycocerylalkohol entwickelt erst bei 60° aus *Fünffach-Chlorphosphor* Salzsäuregas. Wird nach dem Aufhören der Salzsäureentwicklung der übrige Chlorphosphor beseitigt, die Benzollösung mit Wasser und wässrigem Alkali gewaschen und verdunstet, so bleibt amorpher, grünlicher, klebriger Rückstand, leicht löslich in Aether und Chloroform, schwierig in Weingeist. Ein Mal wurden ausserdem Krystalle erhalten. — 6. *Kalium* entwickelt aus schmelzendem Sycocerylalkohol Wasserstoff und bedeckt sich mit einer weissen Kruste; erhitzt man zum Schmelzen derselben, so schwärzt und entzündet sich die Masse. — 7. Entwickelt aus schmelzendem *Kalihydrat* Wasserstoff ohne Sycocerylsäure zu erzeugen. — 8. Bildet mit *Chloracetyl* Essigsycocerylester, mit *Chlorbenzoyl* Benzoesycocerylester.

Verbindungen. Löst sich nicht in *Wasser*, wässrigem *Ammoniak* und *Alkalien*. Löst sich leicht in *Weingeist*, die heiss gesättigte Lösung erstarrt zum Krystallbrei, die Lösung in sehr verdünntem Weingeist scheidet beim Erkalten Gallerte aus, die später krystallisch wird. — Löst sich in *Aether*, *Benzol*, *Chloroform* und *leichtem Steinkohlentheeröl*.

Essigsycocerylester.

$$C^{40}H^{32}O^{4} = C^{36}H^{29}O,C^{4}H^{3}O^{3}.$$

WARREN DE LA RUE u. MÜLLER.

Essigsaures Sycoceryl. — Bildet einen Bestandtheil des Harzes von *Ficus rubiginosa*, aus dem es nach VII, 1468 zu erhalten ist.

Die bei schwachem Erwärmen von Sycocerylalkohol mit Chloracetyl unter Entweichen von viel Salzsäuregas entstehende Lösung erstarrt beim Kochen mit Wasser, wodurch das überschüssige Chloracetyl fortgenommen wird, zu Krystallen von Essigsycocerylester. Diese sind durch Umkrystallisiren aus Weingeist zu reinigen.

Eigenschaften. Krystallisirt aus Weingeist in dünnen Glimmerblättchen, dem Gallenfett ähnlich, aus Aether in flachen 6-seitigen Tafeln. Schmilzt bei 118 bis 120°, erstarrt erst unter 80° zur anfangs durchsichtigen Masse, die dann trübe und krystallisch wird. Unverändert destillirbar, bei zu starker Hitze riecht das Destillat ranzig und nach Essigsäure. Spröde, wird beim Reiben sehr electrisch. Neutral.

			DE LA RUE u. MÜLLER. Mittel.
40 C	240	78,94	79,09
32 H	32	10,52	10,28
4 O	32	10,53	10,63
$C^{36}H^{29}O,C^{4}H^{3}O^{3}$	304	100,00	100,00

Verharzt mit heisser verdünnter *Salpetersäure*; die leicht erfolgende Lösung in rauchender Salpetersäure scheidet mit Wasser amorphe gelbe Flocken ab. — Löst sich leicht und ohne Färbung in *Vitriolöl*, die Lösung bräunt sich beim Stehen und gibt Spuren schwefliger Säure und Essigsäure aus, Wasser scheidet aus ihr harte, unter 100° schmelzbare Substanz, schwer löslich in Weingeist, leicht löslich in Chloroform und Benzol. — *Chlor*, *Brom* und

Jod bilden harzartige Producte, letztere beiden allmählich zur warmen weingeistigen Lösung gesetzt erzeugen Krystalle einer farblosen Brom- oder gelben Jodverbindung, die beim Erkalten niederfallen. — Wird durch kochende *Kalilauge* nicht verändert, durch schmelzendes Kalihydrat unter Freiwerden von Wasserstoff zersetzt; die Lösung von *Natrium* in Weingeist zerlegt schon bei 30° den Essigsycocerylester in Essigsäure und Sycocerylalkohol.

Löst sich sehr leicht in heissem *Weingeist*, in *Essigsäure*, *Aceton*, *Chloroform*, *Aether*, *Benzol* und *Terpenthinöl*. Wird durch weingeistigen *Bleizucker* und durch weingeistiges *essigsaures Kupferoxyd* nicht gefällt.

Benzoesycocerylester.

$$C^{50}H^{34}O^{4} = C^{36}H^{29}O,C^{14}H^{5}O^{3}.$$

WARREN DE LA RUE u. MÜLLER.

Man erhitzt die (in der Kälte ohne Gasentwicklung erfolgende) Lösung von Sycocerylalkohol in Chlorbenzoyl so lange noch Salzsäuregas entweicht, und schüttet die beim Erkalten krystallisch erstarrende Masse in warmes wässriges 2-fach-kohlensaures Kali, mit dem man sie mehrere Stunden erwärmt. Das ausgeschiedene Harz wird mit warmem Wasser und mit kochendem Weingeist gewaschen und aus kochendem Aether in Krystallen erhalten. Diese lösen sich nur einer Spur nach in kochendem absolutem Weingeist und fallen beim Erkalten in mikroskopisch erkennbaren Formen nieder, sie lösen sich schwierig in kaltem Aether, nach allen Verhältnissen in Chloroform und Benzol und werden beim Verdunsten in Säulen erhalten. In Weingeist gelöstes Natrium zerlegt sie erst bei längerem Kochen in benzoesaures Natron und Sycocerylalkohol.

Sycoretin.

Das Harz von *Ficus rubiginosa* zerfällt beim Behandeln mit kaltem Weingeist in etwa 73 Proc. sich auflösendes Sycoretin, 14 Proc. in heissem Weingeist löslichen Essigsycocerylester und 13 Proc. Rückstand, der aus Kautschuk, Sand und Rindenstückchen besteht.

Wird die neutrale hellbraune Lösung in kaltem Weingeist mit Wasser versetzt, so fällt das Sycoretin nieder, welches durch öfteres Lösen und Fällen farblos erhalten wird. Seine Lösung in möglichst wenig Weingeist scheidet bei starkem Erkälten noch etwas krystallische Substanz ab, während das reinere Sycoretin gelöst bleibt. Dasselbe kann durch gebrochene Fällung mit Wasser in zwei Antheile zerlegt werden, deren zuerst niederfallender 74,65 Proc. C, 10,11 H, deren zweiter 77,89 C und 9,94 H hält.

Das Sycoretin ist amorph, weiss, neutral, sehr spröde und beim Zerreiben sehr electrisch. Schmilzt in kochendem Wasser zum aufschwimmenden dicken Oel, für sich bei 300°.

Zersetzt sich wenige Grade über dem Schmelzpunct, giebt unter Aufschäumen Wasser ab und stösst wachsartigen Geruch aus. Es schmilzt bei weiterem *Erhitzen* ruhig, dabei essigsäurehaltiges Destillat und Theer ausgebend und lässt Kohle. — Wird durch *Salpetersäure* angegriffen und beim Kochen gelöst, aus der gelben Flüssigkeit fällt Wasser schwach saure Nitroverbindung, mit dunkler Farbe in wässrigen Alkalien löslich und mit Kali verpuffende Verbindung erzeugend. Dabei wird etwas Oxalsäure, keine Pikrinsäure gebildet. —

Löst sich in *Vitriolöl* mit schön grüner Farbe ohne Zucker zu erzeugen, aus der Lösung fällt Wasser braunen Niederschlag, weniger löslich als Sycoretin. — *Kalilauge* wirkt ähnlich wie Vitriolöl.

Löst sich nicht in *Wasser*, verdünnten *Säuren*, *Ammoniak* und wässrigen *Alkalien*. Wird aus der weingeistigen Lösung durch *Bleizucker* oder *essigsaures Kupferoxyd* nicht gefällt. — Löst sich leicht in *Weingeist*, *Aether*, *Chloroform* und *Terpenthinöl*. Warren de la Rue u. Müller.

Axinsäure.

$$?C^{36}H^{28}O^4 = C^{36}H^{28},O^4.$$

F. Hoppe. *J. pr. Chem.* 80, 130.

Vorkommen. Als Glycerid *(Triaxin)* im Age oder Axin der Mexikaner (VII, 1470).

Wird Axin bei Luftabschluss mit Aether ausgezogen, der Aether verdunstet und der Rückstand mit weingeistigem Kali verseift, so scheidet sich beim Erkalten der alkalischen Lösung laurinsaures Kali aus, das man durch Abfiltriren beseitigt. Das Filtrat mit Salzsäure und Wasser vermischt, scheidet braunes, dickflüssiges Oel aus, das man mit verdünntem Weingeist durch Decanthiren wäscht, in Aether auflöst, durch Abdestilliren des Aethers und Trocknen im Wasserbade gewinnt. Es erstarrt nicht bei 0°, löst sich nicht in Wasser, in kaltem, leichter noch in heissem Weingeist und Aether, aber wird mit diesen Eigenschaften und nachstehender Zusammensetzung nur dann erhalten, wenn Zutritt der Luft bei seiner Darstellung durchaus abgehalten wurde.

			F. Hoppe.		
			a.	b.	c.
36 C	216	78,25	77,78	77,48	76,86
28 H	28	10,14	10,44	10,31	10,25
4 O	32	11,61	11,78	12,21	12,89
$C^{36}H^{28}O^4$	276	100,00	100,00	100,00	100,00

Vielleicht hatten b und c beim Oeffnen des Rohrs etwas Sauerstoff aufgenommen. Hoppe.

Zersetzungen. Ein Tropfen Axinsäure, der *Luft* ausgesetzt, überzieht sich in ein bis zwei Minuten mit einer durch Aufnahme von Sauerstoff gebildeten Haut. Bei nicht vollständigem Luftabschluss dargestellte Axinsäure erstarrt über 0°, riecht wie Leinölfirniss und zeigt die Zusammensetzung der Leinölsäure (VII, 1228). 12 Tage mit Sauerstoff in Berührung erstarrt die Säure vollständig; wird wiederholt Aether aufgetröpfelt, um die Berührung der Luft trotz der Rinde zu ermöglichen, so nimmt sie an der Luft in einigen Tagen um 13,7 Proc. an Gewicht zu. Bei dieser Oxydation werden 58,8 Proc. in Aether unlösliches Aginin und 54,9 Th. Physetölsäure (VII, 1237) gebildet.

Das durch Aether möglichst gereinigte *Aginin* ist hellgelb, amorph, leicht zerreiblich, nicht ohne Zersetzung schmelzbar und sehr hygroskopisch. Es hält nach dem Trocknen im Vacuum 58,35 bis 60,31 Proc. C, 6,70 bis 7,51 H, dieselbe Zusammensetzung zeigt das beim Aussetzen von Age an die Luft gebildete Aginin. — Es zerlegt sich unter Entwicklung von Wasserdampf und farblosen, durch Kalilauge absorbirbaren Gasen, wenn es auf 80° erhitzt wird. Mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 110° erhitzt, bildet es dunkelbraune Lösung mit dunkeln Flocken. Es löst sich in Salpetersäure unter Entwicklung

von Salpetergas, Wasser fällt aus der Lösung farblose Nadeln. Aetzalkalien bilden mit Aginin eine braune Lösung, durch Säuren in Flocken fällbar.

Age oder Axin. Wird in Mexico durch Auskochen einer Coccusart (*Coccus Axin*) mit Wasser gewonnen. — Dunkelgelb, butterartig, erhärtet beim Liegen an der Luft. Riecht angenehm nach Arnicablüthen. Löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Weingeist, sehr leicht in Aether, dabei eine erhärtete Rinde von Aginin zurücklassend. Die ätherische Lösung lässt beim Verdunsten braunes, bei 31° schmelzendes Fett, das im Mittel 78,03 Proc. C, 10,34 H und 11,63 O hält. Es besteht aus Laurostearin (mit wenig Palmitin) und Triaxin und nimmt wegen Gehalt an diesem letzteren an der Luft rasch Sauerstoff auf, dabei Aginin und ein Glycerid der Physetölsäure (VII, 1237) bildend. Hoppe (*J. pr. Chem.* 80, 102).

Sauerstoffkern $C^{36}H^{18}O^{10}$.

Usninsäure.

$$?C^{36}H^{18}O^{14} = C^{36}H^{18}O^{10},O^{4}.$$

W. Knop. *Ann. Pharm.* 49, 103; *J. pr. Chem.* 31, 196.
Rochleder u. Heldt. *Ann. Pharm.* 48, 9.
Knop u. Schnedermann. *J. pr. Chem.* 39, 363.
Stenhouse. *Phil. Trans.* 1848, 88; *Ann. Pharm.* 68, 97 u. 104.
Hesse. *Ann. Pharm.* 117, 343.

Usneïn. Alphausninsäure. Hesse. — Thomson's *Pariëtin* (VII, 1103), welches Gerhardt (*Traité* 3, 789) für Usninsäure hält, scheint unreine Chrysophansäure zu sein.

Vorkommen. In folgenden Flechten: *Usnea florida*, *hirta*, *plicata*, Knop; *Usnea barbata*, Rochleder u. Heldt; *Cladonia digitata*, *bellidiflora*, *maculata*; *rangiferina*, *uncinata*, *Lecidea geographica*, *Biatora lucida*, *Parmelia Haematomma*, *sarmentosa*, Knop, *furfuracea*, Rochleder u. Heldt, *saxatilis*, Overbeck, (*N. Br. Arch.* 82, 150); *Lecanora ventosa*, Knop; *Ramalina calicaris*, Rochleder u. Heldt. *Evernia prunastri* hält neben Usninsäure noch Evernsäure. Stenhouse.

Darstellung. Am besten aus *Cladonia rangiferina* oder *Usnea florida*. Stenhouse. 1. Man zieht die zerkleinerten und in Wasser erweichten Flechten mit dünner Kalkmilch aus, fällt aus der dunkelgelben Lösung die Usninsäure durch Salzsäure oder Essigsäure, trocknet den Niederschlag und reinigt ihn durch Umkrystallisiren aus Weingeist mit Hülfe von Thierkohle. Stenhouse. Hesse kocht die mit Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit einige Zeit, wodurch die ausgeschiedene Usninsäure krystallisch zu Boden fällt, wäscht den Niederschlag mit Wasser, kocht ihn mit Weingeist aus, um Harz zu entziehen und reinigt durch Umkrystallisiren aus heisser Essigsäure mit Hülfe von Kohle. — 2. Man lässt die zerschnittenen Flechten mehrere Tage mit Aether übergossen stehen, destillirt aus dem Auszuge den Aether ab und vermischt den Rückstand mit Weingeist, wodurch sich die Usninsäure in Krystallen abscheidet, die durch Waschen mit heissem Weingeist rein erhalten werden. Knop. — 3. Rochleder u. Heldt ziehen mit ammoniakhaltigem Weingeist aus, fällen mit Essigsäure und reinigen durch Umkrystallisiren.

Hesse's *Betausninsäure* wird aus *Cladonia rangiferina* erhalten. Man zieht die mit lauwarmem Wasser gewaschene Flechte mit verdünnter Natronlauge aus, fällt die alkalische Lösung mit Salzsäure, wäscht, trocknet und zieht den Niederschlag mit Aether aus. Nach dem Abdestilliren des Aethers setzt man zum Rückstande Weingeist, welcher Harz aufnimmt, die Betausninsäure zurücklässt

und reinigt letztere durch Umkrystallisiren aus kochendem starkem Weingeist mit Hülfe von Thierkohle. — Diese Betausninsäure zeigt bis auf den Schmelzpunct, welcher bei 175° liegt, das Verhalten der Usninsäure. Sie liefert beim Erhitzen ein Sublimat von weissen Blättern und platten Nadeln und hält 62,7 Proc. C, 5,3 H. HESSE.

Eigenschaften. Rein schwefelgelbe, durchsichtige Säulen, zum blasseren, sehr electrischen Pulver zerreiblich. KNOP. Feine, verfilzte, silberglänzende, schwach gelbe Nadeln, ROCHLEDER u. HELDT; strohgelbe, glänzende Blättchen. STENHOUSE. Schmilzt bei 203°, HESSE, 200°, KNOP, zum gelben durchsichtigen Harz, das beim Erkalten krystallisch erstarrt. — Geschmacklos. ROCHLEDER u. HELDT.

Berechnungen.

Nach HESSE.		Nach STRECKER.		Nach GERHARDT.	
36 C	62,42	38 C	63,7	38 C	64,04
18 H	5,20	18 H	5,0	16 H	4,49
14 O	32,38	14 O	31,3	14 O	31,47
$C^{36}H^{18}O^{14}$	100,00	$C^{38}H^{18}O^{14}$	100,0	$C^{38}H^{16}O^{14}$	100,00

Analysen.

	a. ROCHLEDER	b. u. HELDT.	KNOP.	STENHOUSE.	HESSE.	
C	63,39	63,49	63,72	63,49	62,8	62,2
H	4,99	4,82	4,92	5,08	5,0	5,3
O	31,62	31,69	31,36	31,43	32,2	32,5
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,0	100,0

a. aus *Cladonia rangiferina*, b. aus *Usnea florida*. ROCHLEDER u. HELDT. KNOP untersuchte aus *Usnea florida*, HESSE aus *Ramalina calicaris* erhaltene Säure. — Nach HESSE's Formel, welche durch diese Beziehungen wahrscheinlich wird, würde sich Usninsäure zur Everninsäure, wie Lecanorsäure zur Orsellinsäure verhalten, während Evernsäure ein zwischen beiden stehendes Glied bilden könnte.

$$C^{36}H^{18}O^{14} + 2HO = C^{18}H^{10}O^{8} + C^{18}H^{10}O^{8}$$
Usninsäure — Everninsäure

$$C^{34}H^{16}O^{14} + 2HO = C^{18}H^{10}O^{8} + C^{16}H^{8}O^{8}$$
Evernsäure — Evernins. — Orsellins.

$$C^{32}H^{14}O^{14} + 2HO = C^{16}H^{8}O^{8} + C^{16}H^{8}O^{8}$$
Lecanorsäure — Orsellinsäure

Zersetzungen. 1. Liefert bei der *trocknen Destillation* ein Sublimat von Betaorcin (VI, 513), lässt eine braune harzartige Flüssigkeit übergehen und schwer verbrennliche Kohle zurück. STENHOUSE. Dabei wird entzündlicher, die Athmungswerkzeuge heftig angreifender Dampf von eigenthümlichem Geruch entwickelt. KNOP. — 2. Wird durch *Chlor* nach KNOP wenig verändert, nach STENHOUSE verharzt. Unterchlorigsaures Natron färbt Usninsäure nicht. HESSE. — 3. Wird durch Erhitzen mit *Vitriolöl* zerstört. KNOP. Vergl. unten. — 4. Verdünnte *Salpetersäure* wirkt wenig auf Usninsäure, concentrirte löst sie zum gelbbraunen Syrup, aus welchem man durch Wasser die Säure anfangs unzersetzt fällen kann. Diese Lösung entwickelt in der Kälte langsam rothe Dämpfe und scheidet nun mit Wasser ein gelbes Harz aus, das nach dem Waschen und Trocknen eine rothgelbe, zerreibliche, beim Erhitzen verpuffende Masse bildet, sich leicht in Weingeist löst und dadurch von unveränderter Usninsäure geschieden werden kann. Es färbt sich beim Schütteln sei-

ner weingeistigen Lösung mit Eisenvitriol grün. KNOP u. SCHNEDERMANN. — 5. Erzeugt beim Kochen mit überschüssiger *Kalilauge*, mit *Baryt-* oder *Kalkwasser* saure Harze und Betaorcin, durch weitere Veränderung des Betaorcins färbt sich die Flüssigkeit roth. STENHOUSE. Bildung des Betaorcins: $C^{36}H^{18}O^{14} + 2HO = 4CO^{2} + 2C^{16}H^{10}O^{4}$. HESSE. Die Lösung der Usninsäure in überschüssigem Ammoniak färbt sich, wenn sie der Luft dargeboten wird, von oben nach unten weinroth, zuletzt geht die Usninsäure durch verschiedene Stufen in einen rothen Farbstoff über, der die Flüssigkeit dunkelweinroth färbt und beim Abdampfen zurückbleibt. — Die Lösung in überschüssigem Alkali röthet sich schneller an der Luft, besonders beim Erhitzen, ist sie carminroth geworden, so fällen Säuren goldgelbe Flocken, die sich in Weingeist mit gelber Farbe lösen und beim Verdunsten als amorphes Pulver zurückbleiben. Sie lösen sich in Kalilauge mit carminrother, in Vitriolöl mit schmutzig olivengrüner Farbe, werden beim Schmelzen zur carminrothen Masse, die sich dann auch mit dieser Farbe in Vitriolöl löst. Bei fortgesetztem Einwirken des Kalis entsteht zuletzt ein schwarzer Theer. KNOP. — 6. *Chromsäure* wirkt sehr heftig auf Usninsäure. KNOP u. SCHNEDERMANN. — 7. Die Lösung in überschüssiger Kalilauge färbt sich beim Erhitzen mit *Bleisuperoxyd* rasch braunroth, und lässt auf Zusatz von Säure braune Flocken fallen, deren Menge immer mehr abnimmt. Bei fortgesetztem Erhitzen wird die Flüssigkeit blasser, endlich fast farblos, indem sich die Usninsäure völlig zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. SCHNEDERMANN u. KNOP.

Usninsäure wird von *Wasser* nicht benetzt und löst sich nicht darin. KNOP. — Löst sich in kaltem *Vitriolöl* mit gelber Farbe, durch Wasser unverändert fällbar. KNOP.

Bildet mit den Salzbasen die *usninsauren Salze*. Diese sind nicht durch Kohlensäure zersetzbar, andere Säuren fällen aus ihnen Usninsäure als fast weisses Pulver, welches hartnäckig von den Basen zurückhält, wenn die Fällung in wässriger Lösung erfolgte. Die Salze der Alkalien sind farblos, krystallisirbar, sie färben sich bei Abwesenheit von überschüssigem Alkali langsam an der Luft. Die Salze der erdigen Alkalien, Erden und schweren Metalle werden durch Fällung in amorphen Flocken erhalten, die sich beim Erhitzen zu mikroskopischen Körnern zusammenziehen. Sie werden durch Vermittlung überschüssigen Fällungsmittels meistens in heissem Wasser löslich und fallen beim Erkalten amorph nieder. Die Salze lösen sich meistens in Weingeist. Aus den Salzen der Erden und Metalloxyde zieht Aether Usninsäure aus. KNOP.

Usninsaures Ammoniak. — a. *Neutrales*. Man vertheilt Usninsäure in Weingeist, leitet Ammoniakgas ein bis zur Lösung und lässt freiwillig verdunsten. — Nadeln, aus denen kochendes Wasser ammoniakhaltige Usninsäure scheidet. KNOP.

b. *Saures*. — Usninsäure verschluckt feuchtes Ammoniakgas und wird zu saurem Salz. — Uebergiesst man gepulverte Säure mit überschüssigem wässrigem kohlensaurem Ammoniak, so entsteht saures Salz, das sich nach dem Abgiessen des kohlensauren Ammoniaks in Wasser löst und durch kohlensaures Ammoniak wieder gefällt wird. KNOP.

Usninsaures Kali. — Man kocht die zerriebene Säure mit überschüssigem wässrigem kohlensaurem Kali, wo das Salz beim Erkalten anschiesst, durch Umkrystallisiren zu reinigen. — Weisse Krystallblätter, die 12,30 Proc. Wasser (6 At. = 12,32 Proc.) halten, HESSE, und davon schon bei gewöhnlicher Temperatur verlieren. KNOP. Die wässrige Lösung schäumt wie Seifenwasser und scheidet bei starker Verdünnung Flocken von saurem Salz ab. KNOP.

Bei 100 und 130°.			HESSE.	KNOP.	STENHOUSE. Mittel.
36 C	216	56,22	56,60		
17 H	17	4,42	4,50		
13 O	104	27,08	29,92		
KO	47,2	12,28	11,98	11,04	11,57
$C^{36}H^{17}KO^{14}$	384,2	100,00	100,00		

Usninsaures Natron. — Wie das Kalisalz zu erhalten. Seidenglänzende, sternförmige Nadeln, leichter an der Luft zersetzbar als das Kalisalz. Wird durch Kochen mit Wasser unter Bildung von saurem Salz zerlegt. KNOP.

Usninsaurer Baryt. — Man versetzt die heisse wässrige Lösung des Kalisalzes mit wenig überschüssigem salzsaurem Baryt und erhitzt zum Sieden, wo sich nur sehr wenig löst, aber ein schneeweisser, seidenglänzender Niederschlag des wasserhaltigen Salzes erhalten wird. Dieses verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur sein Krystallwasser, wird es in starkem Weingeist gelöst, so krystallisirt beim Verdunsten das wasserfreie Salz in gelbweissen Krystallkrusten, die sich nicht mehr in Weingeist lösen. KNOP.

Bei 100°.			KNOP. Mittel.
$C^{36}H^{17}O^{13}$	337	81,50	
BaO	76,5	18,50	17,41
$C^{36}H^{17}BaO^{14}$	413,5	100,00	

Das *Bleisalz* ist weiss, das *Silbersalz* weiss und leicht zersetzbar. KNOP. Die Säure färbt sich mit *salzsaurem Eisenoxyd* nicht. HESSE.

Usninsaures Kupferoxyd. — Man zersetzt das Kalisalz durch eine nicht ganz genügende Menge von salpetersaurem Kupferoxyd. — Grasgrüner, amorpher Niederschlag. Wird beim Reiben electrisch. KNOP.

Bei 100°.			KNOP.
36 C	216	57,34	57,15
17 H	17	4,51	4,38
13 O	104	27,74	28,27
CuO	39,8	10,41	10,20
$C^{36}H^{17}CuO^{14}$	376,8	100,00	100,00

Usninsäure löst sich kaum in kaltem, sehr wenig in kochendem *Weingeist.* Sie löst sich schwierig in kaltem, reichlicher in kochendem *Aether,* auch in kochendem *Terpenthinöl* und heissem *fettem Oel.* KNOP.

Sauerstoffstickstoffkern $C^{36}N^2H^{22}O^4$.

Menispermin.

$$?\,C^{36}N^2H^{24}O^4 = C^{36}N^2H^{22}O^4,H^2.$$

Pelletier u. Couerbe. *Ann. Chim. Phys.* 54, 196; *Ann. Pharm.* 10, 198.

Vorkommen. In der Schale der Kokkelskörner.

Darstellung. Man erschöpft die mit der Schale zerstossenen Kokkelskörner mit kochendem Weingeist von 36°, filtrirt, destillirt den Weingeist ab, zieht aus dem Rückstande durch kochendes Wasser das Pikrotoxin, dann durch angesäuertes Wasser Menispermin und Paramenispermin, die man durch Ammoniak aus der Lösung fällt. Man löst den Niederschlag in verdünnter Essigsäure, fällt wieder mit Ammoniak, trocknet den Niederschlag, zieht ihn mit Weingeist aus und überlässt die Lösung der freiwilligen Verdunstung, wo gelbes alkalisches Harz, Krystalle von Menispermin und gelblicher Schleim erhalten werden. Man trennt die Krystalle möglichst durch Auslesen, entzieht dem gelben Schleim durch kalten Weingeist das Harz, dann durch Abspülen mit kaltem Aether den Rest des Menispermins, welches beim Verdunsten des Aethers zurückbleibt und reinigt sämmtliche erhaltene Krystalle durch Abspülen mit kaltem Weingeist. — Der gelbe Schleim in absolutem Weingeist gelöst, liefert beim Verdunsten bei 45° Paramenispermin.

Eigenschaften. Weisse, halbdurchsichtige, dem Cyanquecksilber ähnliche, 4-seitige, zugespitzte Säulen, die bei 120° schmelzen. Geschmacklos. Ohne giftige Wirkung.

			Pelletier u. Couerbe. Mittel.
36 C	216	72,00	70,45
2 N	28	9,35	9,45
24 H	24	8,00	8,01
4 O	32	10,65	12,09
$C^{36}N^2H^{24}O^4$	300	100,00	100,00

So nach Pelletier u. Couerbe. Die Formel ist als sehr zweifelhaft zu betrachten. Liebig (*Ann. Pharm.* 10, 208).

Zersetzungen. 1. Zersetzt sich beim *Erhitzen* im Glasrohr und lässt Kohle. — 2. Wird durch heisse concentrirte *Salpetersäure* in Harz und Oxalsäure verwandelt.

Löst sich nicht in *Wasser.*

Löst sich in verdünnten *Säuren* und bildet mit ihnen Salze, aus deren Lösungen Alkalien Menispermin fällen.

Schwefelsaures Menispermin. — Vitriolöl löst beim Erwärmen Menispermin und scheidet es auf Zusatz von wässrigem Ammoniak wieder aus. — Durch verdünnte Schwefelsäure werden Nadeln oder Säulen erhalten, die bei 105° zum Wachs schmelzen, sich bei stärkerem Erhitzen röthen und Hydrothion entwickeln. Reagirt alkalisch. Hält 15 Proc. Wasser, 6,87 Schwefelsäure und 78,13 Menispermin, nach Pelletier u. Couerbe auf 1 At. Schwefelsäure, 2 At. Menispermin und 10 At. Wasser.

Menispermin löst sich in kaltem *Weingeist* und *Aether*, mehr in warmem.

Paramenispermin.

Pelletier u. Couerbe. *Ann. Chim. Phys.* 54, 196; *Ann. Pharm.* 10, 200.

Vorkommen. In den Schalen der Kokkelskörner.

Darstellung. Vergl. VII, 1476.

Eigenschaften. Vierseitige Säulen mit rhombischer Grundfläche oder strahlige sternförmige Massen. Schmilzt bei 250° und sublimirt unzersetzt. Hat die Zusammensetzung des Menispermins.

Löst sich nicht in *Wasser*. Wird durch verdünnte *Säuren* gelöst, aber bildet keine Salze mit ihnen, und wird durch kochende Säuren zersetzt.
Löst sich in absolutem *Weingeist*, kaum in *Aether*.

Stammkern $C^{36}H^{30}$.

Hydrocarotin.

$$C^{36}H^{30}O^2 = C^{36}H^{30},O^2 ?$$

Aug. Husemann. *Dissert. über Carotin u. Hydrocarotin*. Gött. 1860.

Von Bödeker bemerkt, von Husemann untersucht. — Findet sich neben Carotin in den Wurzeln der cultivirten *Daucus Carota*.

Die bei Darstellung von Carotin (VII, 1440) erhaltene weingeistige Lösung von Hydrocarotin und Mannit scheidet beim Erkalten rothbraunen Schlamm ab und lässt, wenn sie nach Entfernung desselben 8 Tage hingestellt wird, ein Gemenge von Mannit und Hydrocarotin herauskrystallisiren. Von letzterem wird beim Einengen der Mutterlaugen mehr, aber dunkler gefärbt erhalten, bis ein dicker Syrup zurückbleibt. Man entfernt den Mannit durch Auflösen in Wasser und reinigt das Hydrocarotin durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus möglichst wenig kochendem Weingeist, zuletzt noch durch Auskochen mit Wasser.

Eigenschaften. Farblose, grosse, sehr dünne, weiche und biegsame Blättchen von starkem Seidenglanz, aus Aether in flachen rhombischen Tafeln anschiessend. Geruchlos, geschmacklos, schwimmt auf Wasser als Fett, ohne sich zu benetzen. — Wird bei 100° hart und brüchig, wenig über 100° gelblich und weich, einige Grade unter dem Schmelzpunct dunkelgelb. Schmilzt bei 126°5 ohne Gewichtsverlust und erstarrt beim Erkalten zum spröden Harz, das nicht wieder in Krystallen erhalten wird.

			Husemann. Mittel.
36 C	216	82,44	82,32
30 H	30	11,41	11,53
2 O	16	6,15	6,15
$C^{36}H^{30}O^2$	262	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Wird beim *Erhitzen* über seinen Schmelzpunct roth, verkohlt bei 280°, weisse brenzliche Dämpfe und farbloses Oel ausgebend. — 2. Bildet mit *Jod*, *Brom* und *Chlor* Substitutionsproducte, die 1 At. Jod, 3 At. Brom und 4 At. Chlor halten. — 3. Wird durch conc. Salpetersäure nicht verändert, durch *rauchende Salpetersäure* oder *Salpeterschwefelsäure* ohne Färbung gelöst, worauf Wasser weisse amorphe Nitroverbindung fällt, leicht löslich in Aether, Weingeist und Benzol, schwierig in Schwefelkohlenstoff. — 4. *Vitriolöl* färbt Hydrocarotin mit rubinrother Farbe, löst es erst beim Erwärmen mit hochrother Farbe und verkohlt es beim Sieden. Die durch schwaches Erwärmen bereitete Lösung scheidet mit Wasser das angewandte Gewicht amorphes Hydrocarotin aus, ohne dass etwas gelöst bleibt. — 5. Hydrocarotin wird durch kochende Kali-

lauge nicht verändert, durch Schmelzen mit *Kalihydrat* in eine gelbe amorphe Masse verwandelt, die sich bei 80° röthet, bei 120° zur dunkelrothen zähen Flüssigkeit schmilzt.

Wird nicht verändert durch verdünnte oder conc. Säuren, auch nicht bei Zusatz von Braunstein, chromsaurem Kali oder Bleisuperoxyd, nicht durch rothes Blutlaugensalz, übermangansaures Kali, schweflige Säure, Salzsäuregas, Hydrothion oder Hydrothionammoniak.

Verbindungen. Mit Wasser. — Hydrocarotin wird aus der Lösung in wasserhaltigem Schwefelkohlenstoff bei niedriger Temperatur in Krystallen erhalten, die bei Zimmerwärme ihr Wasser abgeben.

Weingeistiges Hydrocarotin fällt weder *Metallsalze* noch *Gerbsäure*.

Löst sich in kochendem *Weingeist*, beim Erkalten fast ganz herauskrystallisirend. Löst sich leicht in *Schwefelkohlenstoff*, *Aether*, *Chloroform*, *Benzol* und *flüchtigen Oelen*, auch in *fetten Oelen* schon in der Kälte.

Jodkern $C^{36}JH^{29}$.

Jodhydrocarotin.

$$C^{36}JH^{29}O^{2} = C^{36}JH^{29},O^{2}.$$

HUSEMANN. *Dissertation über Carotin und Hydrocarotin.* Gött. 1860.

Wird Hydrocarotin im Sonnenlichte den Joddämpfen ausgesetzt, so färbt es sich dunkler, endlich schwarz und nimmt um 49,6 Proc. an Gewicht zu (Rechn. = 48,09 Proc.). Das Product wird aus der ätherischen Lösung durch schwachen Weingeist als gelbweisses Pulver gefällt, welches bei 70 bis 80° erweicht und dunkelroth wird. Es löst sich schwierig in Weingeist, leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Bromkern $C^{36}Br^{3}H^{27}$.

Tribromhydrocarotin.

$$C^{36}Br^{3}H^{27}O^{2} = C^{36}Br^{3}H^{27},O^{2}.$$

HUSEMANN. *Dissert. über Carotin u. Hydrocarotin.* Gött. 1860.

Hydrocarotin bräunt und erweicht sich im Bromdampfe, stösst Hydrobrom aus und wird in 24 Stunden zur spröden rothbraunen Masse, die aus ihrer ätherischen Lösung durch Weingeist als hellgelbes Pulver gefällt wird.

Hält 47,7 bis 48,7 Proc. Brom ($C^{36}Br^{3}H^{27}O^{2}$ = 48,09 Proc. Br.). — Färbt sich bei 162° dunkler und erweicht, schwärzt sich bei 170° und verkohlt ohne zu schmelzen. — Die Lösung in Aether oder Benzol mit weingeistigem Kali erhitzt färbt sich roth und lässt beim Verdunsten einen gelbrothen, bromfreien Körper, mit dunkelrother Farbe in Schwefelkohlenstoff löslich, vielleicht Carotin.

Löst sich nicht in kochendem *Weingeist*, schwierig in kochendem *Aether*, leicht in *Schwefelkohlenstoff* und *Benzol*, daraus nicht krystallisirend.

Chlorkern $C^{36}Cl^4H^{26}$.

Quadrichlorhydrocarotin.

$$C^{36}Cl^4H^{26}O^2 = C^{36}Cl^4H^{26},O^2.$$

Aug. Husemann. *Dissert. über Carotin u. Hydrocarotin.* Gött. 1860.

Man leitet trocknes Chlorgas 3 Tage über pulverförmiges Hydrocarotin und treibt die gebildete Salzsäure bei 100° durch trockne Luft aus, wobei das Hydrocarotin um 55,36 Proc. an Gewicht zunimmt (Rechn. 52,67 Proc.). Man kocht das Product wiederholt mit Weingeist aus, löst es in Aetherweingeist und fällt mit Wasser. — Oder man behandelt in Wasser vertheiltes Hydrocarotin anhaltend mit Chlorgas.

Weisses Pulver, das im Mittel 35,17 Proc. Chlor hält (Rechn. für $C^{36}Cl^4H^{26}O^2$ = 35,5 Proc. Cl). Wird aus Lösungen als braungelbes amorphes sprödes Harz erhalten. Färbt sich bei 80° dunkelroth und erweicht, schmilzt bei 118° und bleibt beim Erkalten roth. — Wird durch weingeistiges Kali in ein chlorfreies Product verwandelt.

Löst sich in *Aether* und *absolutem Weingeist*, leicht in *Benzol* und *Schwefelkohlenstoff*.

Stammkern $C^{36}H^{32}$; *Sauerstoffkern* $C^{36}H^{26}O^6$.

Glycyrretin.

$$?\,C^{36}H^{26}O^8 = C^{36}H^{26}O^6,O^2.$$

Gorup-Besanez. *Ann. Pharm.* 118, 241.

Kocht man die Lösung von 1 Th. Glycyrrhizin in 20 Th. Wasser sammt dem zu Anfang entstehenden Niederschlage mit 1 Th. conc. Salzsäure 4 Stunden unter Erneuerung des Wassers, so schmilzt der Niederschlag zur braunrothen Masse, die endlich spröde wird, während die Flüssigkeit weingelb gefärbt bleibt und Zucker gelöst hält. Die braunrothe Masse ist das Glycyrretin, sie kann durch Behandeln ihrer weingeistigen Lösung mit Knochenkohle entfärbt werden und erscheint dann gelblichweiss, zerreiblich.

Hält von verschiedener Bereitung herrührend 73 bis 75 Proc. Kohle, 9,53 bis 10,39 Wasserstoff; nicht mit der Formel $C^{36}H^{26}O^8$ (Rechnung 70,5C, 8,5H) übereinstimmend, welche demnach nur durch die Formel des Glycyrrhizins, $C^{48}H^{36}O^{18}$, und durch die Annahme, die Spaltung erfolge nach der Gleichung $C^{48}H^{36}O^{18} + 2\,HO = C^{36}H^{24}O^8 + C^{12}H^{12}O^{12}$ wahrscheinlich gemacht wird. Vielleicht erleidet das anfangs abgeschiedene Product selbst weitere Veränderung.

Das braungelbe Glycyrretin schmeckt stark bitter. Es schmilzt nicht in kochendem Wasser, aber leicht beim Erhitzen auf Platinblech, fängt Feuer und verbrennt mit stark russender Flamme nach Art der Harze. Es löst sich in Vitriolöl mit amaranthrother Farbe, die beim Stehen in Purpurviolett, beim Verdünnen mit Wasser unter Ausscheidung eines blauschwarzen Niederschlages in Violett übergeht. Aus der braunrothen Lösung in Ammoniak oder wässrigen Alkalien wird es durch Säuren gefällt. — Es löst sich in Weingeist, durch Wasser fällbar, und etwas schwieriger in Aether.

Glucosid des Glycyrretins.

Glycyrrhizin.

PFAFF. *Dessen System der Mat. med.* 1, 187.
ROBIQUET. *Ann. Chim.* 72, 143.
DÖBEREINER. *Dessen Elemente der pharm. Chemie.* 194.
BERZELIUS. *Pogg.* 10, 243; *Lehrb.* 3, 356.
TROMMSDORFF. *Taschenbuch* 1827, 1.
L. A. BACKER. *Repert.* 88, 176.
A. VOGEL. *J. pr. Chem.* 28, 1; Ausz. *Ann. Pharm.* 48, 347.
LADE. *Ann. Pharm.* 59, 224; *J. pr. Chem.* 40, 121.
GORUP-BESANEZ. *Ann. Pharm.* 118, 236; Ausz. *J. pr. Chem.* 84, 246; *Chem. Centr.* 1861, 798; *Chim. pure* 4, 30; *Lieb. Kopp* 1861, 757.

Glycion. PFAFF's *süsser Extractivstoff*; BERZELIUS' *Süssholzzucker.*

Vorkommen. In der Wurzel von *Glycyrrhiza glabra* und *echinata.* — In der Monesiarinde. DEROSNE, HENRY u. PAYEN (*J. Pharm.* 27, 25).

Aus den Blättern von *Abrus praecatorius* zog BERZELIUS eine bittersüsse, dem Glycyrrhizin verwandte Materie, wie dieses darstellbar und von gleichem Verhalten gegen Säuren, Alkalien und Metallsalze. — Die Wurzel von *Polypodium vulgare* hält eine ähnliche, doch leichter zersetzbare Substanz. Ihr wässriger Aufguss schmeckt dem des Süssholzes ähnlich, er wird durch Schwefelsäure erst nach einigen Stunden gefällt, wobei die Flüssigkeit ihren süssen Geschmack verliert; der Niederschlag färbt sich gelb und liefert in Weingeist gelöst und mit kohlensaurem Kali behandelt, eine rothe, leicht in Wasser lösliche, aber nicht süsse Materie. Auch aus dem durch Bleizucker im Aufguss erzeugten Niederschlage ist durch Hydrothion keine süsse Materie abscheidbar. BERZELIUS.

Die aus *Penaea Sarcocolla* und *mucronata* ausfliessende *Sarcocolla* hält eine süsse Materie, nach DÖBEREINER dem Glycyrrhizin, nach DESFOSSES (*J. Pharm.* 14, 276) dem süssen Stoff des *Polypodium* verwandt. Sie wird nach PELLETIER (*Bull. Pharm.* 5, 5; *Ann. Chim. Phys.* 51, 198; *Berz. Jahresber.* 13, 314) durch Behandeln mit Aether in sich auflösendes Harz, durch Behandeln des Rückstandes mit Weingeist in zurückbleibendes Gummi und sich lösendes *Sarcocollin* geschieden. Das letztere hält 56,48 Proc. C, 8,34 H, 35,18 O; löst sich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether, schmeckt bittersüss und wird durch Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt. PELLETIER. S. auch THOMSON (*System der Chemie, übers. von Wolff,* 4, 37), PFAFF (*System der Mat. med.* 1, 190), JOHNSTON (*J. pr. Chem.* 23, 397; *Ann. Pharm.* 37, 35).

Darstellung. Aus der russischen, nicht aus der spanischen Süssholzwurzel, welche letztere gefärbtes Glycyrrhizin liefert, schwierig zu reinigen. GORUP-BESANEZ. 1. Man kocht den wässrigen Auszug der Wurzel rasch auf, beseitigt das entstandene grünbraune Gerinnsel, engt das Filtrat ein und fällt es, nöthigenfalls nach Entfernung des sich ausscheidenden stickstoffhaltigen Körpers, mit verdünnter Schwefelsäure. Die anfangs hellgelben Flocken werden nach einigen Stunden zur dunkelbraunen zähen Masse, die man so lange durch Decanthiren mit Wasser auswäscht, wie das abfliessende noch durch Barytsalz getrübt wird. Man löst den Rückstand in Weingeist von 82 Proc., versetzt die nicht zu concentrirte Lösung mit kleinen Mengen Aether und beseitigt das sich nach einiger Zeit abscheidende braune Harz. Die ätherweingeistige Lösung wird im Wasserbade verdunstet und durch nochmaliges Auflösen des Rückstandes in Weingeist, Vermischen mit Aether, wodurch noch etwas Harz nieder-

fällt, Filtriren und Abdampfen gereinigt. GORUP-BESANEZ. Aehnlich verfuhr früher schon LADE, nur dass er die Reinigung mit Aether unterliess. ROBIQUET wendet Essig zum Fällen des Auszugs an. BERZELIUS fällt mit Schwefelsäure, löst den gewaschenen, aber noch schwefelsäurehaltigen Niederschlag in Weingeist, fällt die Schwefelsäure durch Eintropfen von kohlensaurem Kali aus und verdunstet das Filtrat. MARTIN (*Pharm. Viertelj.* 10, 259; *Lieb. Kopp* 1860, 551) fällt den mit kaltem Wasser bereiteten Aufguss mit 2-fach-weinsaurem Kali, digerirt den bei gelinder Wärme getrockneten Niederschlag mit Weingeist und bringt die vom 2-fach-weinsauren Kali und anderen, in Weingeist unlöslichen Salzen getrennte weingeistige Lösung zur Trockne.

2. Man zieht die Wurzel mit kochendem Wasser aus, tropft in den geklärten Auszug vorsichtig Bleiessig, wäscht den Niederschlag, zerlegt ihn unter Wasser mit Hydrothion, kocht auf und verdunstet das Filtrat. Der Rückstand wird durch wiederholtes Auflösen in absolutem Weingeist und Verdunsten gereinigt. VOGEL. Wohl noch nach 1 zu reinigen.

Um aus dem *Succus Liquiritiae* des Handels Glycyrrhizin darzustellen, zieht C. RUMP (*N. Repert.* 4, 153) mit schwach ammoniakalischem Wasser aus, fällt das Glycyrrhizin mit Salzsäure oder Essigsäure, löst den Niederschlag wieder in Ammoniakwasser, entfernt Magnesia und Kalk durch Zusatz von phosphorsaurem und oxalsaurem Ammoniak und fällt das Glycyrrhizin mit Essigsäure. Der gallertartige Niederschlag ist erst nach dem Eintrocknen und Zerreiben mit Wasser auszuwaschen.

Eigenschaften. Amorphes gelblich weisses Pulver von intensiv bittersüssem Geschmack. GORUP-BESANEZ. Nach VOGEL braungelbe, nach Anderen braune durchscheinende spröde glänzende Masse. — Riecht in weingeistiger Lösung dem Süssholzwurzelaufguss ähnlich, röthet in wässriger Lösung stark Lackmus. LADE. Ohne Rotationsvermögen. VENTZKE (*J. pr. Chem.* 25, 65).

			VOGEL. Mittel.	LADE. Mittel, bei 100°.	GORUP-BESANEZ. Mittel.
48 C	288	61,54	61,65	61,02	61,46
36 H	36	7,69	7,64	7,25	7,71
18 O	144	30,77	30,71	31,73	30,83
$C^{48}H^{36}O^{18}$	468	100,00	100,00	100,00	100,00

LADE's Glycyrrhizin hielt noch etwas Stickstoff. VOGEL gab die Formel $C^{16}H^{12}O^{6}$, LADE die Formel $C^{36}H^{24}O^{14}$, GORUP-BESANEZ, welcher das Glycyrrhizin als Glucosid erkannte, die obige als wahrscheinlich.

Zersetzungen. 1. Schmilzt beim *Erhitzen* auf 200° zur dunkelbraunen durchsichtigen Masse, LADE, fängt Feuer und verbrennt unter Aufschäumen mit leuchtender russender Flamme, dabei Lackmus röthende, harzartig und nach gebranntem Zucker riechende Dämpfe entwickelnd. TROMMSDORFF. In die Lichtflamme geblasen verbrennt es wie Hexenmehl. BERZELIUS. 2. Reducirt Chromoxyd aus einem Gemenge von *2fach-chromsaurem Kali* und Schwefelsäure, wird durch *Bleisuperoxyd* heftig zersetzt. GORUP-BESANEZ. — 3. Wird durch kalte und heftiger durch heisse *Salpetersäure* zersetzt, dabei unter Freiwerden von viel Salpetergas einen hellgelben Körper ausscheidend, während Oxalsäure und blassgelbe Krystalle einer Nitro-

säure, vielleicht von Styphninsäure (V,648) erzeugt werden. Gorup-Besanez. Lade. Robiquet erhielt beim Kochen mit Salpetersäure eine gelbe zähe Masse, durch Wasser in künstliches Bitter und einen weissen geschmacklosen Rückstand zerlegbar.

Kocht man abgedampftes Süssholzinfusum mit Salpetersäure bis zum Aufhören alles Schäumens, fällt mit Wasser, kocht den gewaschenen Niederschlag anhaltend mit conc. Salpetersäure und giesst unter Umrühren in Wasser, so fällt ein leichtes gelbes sehr bitteres Pulver nieder, welches Lackmus röthet, auf Platinblech wie Wachs verbrennt, sich wenig in Wasser, nicht in kochender concentrirter Salpetersäure, aber leicht in Weingeist und mit Pomeranzenfarbe in wässrigen Alkalien löst, aus letzterer Lösung durch Säuren fällbar. Dieses zeigt die Zusammensetzung a. Lade. So wird aus Glycyrrhizin ein Körper von der Zusammensetzung b erhalten; trägt man Glycyrrhizin in erkältete Salpeterschwefelsäure, so scheidet sich ein gelbweisses amorphes Pulver (c) aus, dem Lade's ähnlich und wie dieses stickstofffrei. Gorup-Besanez.

			Lade. a.	Gorup-Besanez. c.				Gorup-Besanez. b.
48 C	288	57,83	57,23	57,04	48 C	288	61,80	60,95
34 H	34	6,82	6,03	6,66	34 H	34	7,29	7,27
22 O	176	35,35	36,74	36,30	18 O	144	30,91	31,78
$C^{48}H^{34}O^{22}$	498	100,00	100,00	100,00	$C^{48}H^{34}O^{18}$	466	100,00	100,00

4. Glycyrrhizin löst sich in *Vitriolöl* mit (brauner, Lade) rothbrauner Farbe, aus der Lösung fällt Wasser graubraune Flocken. Es zerfällt beim Kochen mit *verdünnten Säuren* in sich ausscheidendes Glycyrretin und gelöst bleibenden Zucker. Gorup-Besanez. Vielleicht so: $C^{48}H^{36}O^{18} + 2 HO = C^{36}H^{26}O^{8} + C^{12}H^{12}O^{12}$, welche Gleichung 65,3 Proc. Glycyrretin und 38,4 Proc. Zucker erfordert, erhalten wurden 65,4 Proc. Glycyrretin und 17,5 Proc. Zucker. Gorup-Besanez. — Bewirkt man die Spaltung mit Salzsäure, entfernt das Glycyrretin durch Filtriren, die Salzsäure durch essigsaures Silberoxyd, das überschüssige Silber durch Hydrothion und verdunstet, so bleibt der Zucker als bräunlicher, sehr süsser Syrup, nicht in Krystallen zu erhalten. Derselbe zeigt das Verhalten des Traubenzuckers gegen alkalische Kupferlösung, gegen Kali, Wismuthoxyd, Galle und Schwefelsäure und gegen Hefe. Gorup-Besanez.

Glycyrrhizin reducirt *tartersaures Kupferoxydkali* bei 75 bis 100° nicht. Mathey (*N. Br. Arch.* 72, 293). Es ist nicht gährungsfähig, Lade, und nicht durch *Emulsin* zerlegbar. Gorup-Besanez.

Verbindungen. Löst sich schwierig in kaltem, leicht in heissem *Wasser* mit gelber Farbe, sich beim Erkalten zum kleinen Theil in Harztröpfchen ausscheidend. Gorup-Besanez. Die heiss gesättigte Lösung gesteht beim Erkalten zur braunen Gallerte. Lade.

Aus wässrigem Glycyrrhizin fällen *Mineral-* und *Pflanzensäuren* käsartige Niederschläge, die bei grosser Verdünnung erst nach einiger Zeit erscheinen, sich wenig in reinem, kaum in säurehaltigem Wasser lösen. Berzelius. Döbereiner. Diese Niederschläge sind nach Berzelius und Vogel als Verbindungen des Glycyrrhizins mit Säuren zu betrachten; der durch *Schwefelsäure* erzeugte Niederschlag hält nach dem Auswaschen 7,34 Proc. Schwefelsäure auf 92,66 Glycyrrhizin. Vogel. Dagegen fanden Backer

und LADE den Niederschlag völlig schwefelsäurefrei. — Der durch *Essigsäure* erzeugte Niederschlag (BERZELIUS' essigsaures Glycyrrhizin) löst sich reichlicher in kochendem Wasser als der schwefelsaure, er lässt beim Eintrocknen essigsäurehaltige, fast weisse, süsse Schuppen. BERZELIUS. Essigsäure fällt den Süssholzaufguss, nicht aber das wässrige Glycyrrhizin, sie löst den durch andere Säuren erzeugten Niederschlag. BACKER.

Glycyrrhizin vereinigt sich mit den *Salzbasen*. BERZELIUS. *Ammoniak* und *Alkalien* machen es in Wasser löslicher. LADE. RUMP. Sie lösen es mit tiefrothgelber Farbe, eigenthümlichen Geruch entwickelnd. GORUP-BESANEZ. Aus kohlensaurem Kali, Baryt oder Kalk entwickelt Glycyrrhizin Kohlensäure, nach dem Filtriren und Abdampfen bleibt ein Extract, das süss schmeckt, falls nicht das Alkali vorherrscht. Es löst sich leicht in Wasser, weniger in Weingeist. BERZELIUS.

Aus wässrigem Glycyrrhizin fällt *salzsaurer Baryt* in Salzsäure lösliche Verbindung. VOGEL. Auch *Bittersalz*, GORUP-BESANEZ, *salzsaures Eisenoxyd*, *salzsaures Zinnoxydul* und *Kupfervitriol* erzeugen Niederschläge, *Eisenoxydul-*, *Quecksilberoxydulsalze* und *Sublimat* fällen nicht. BERZELIUS. GORUP-BESANEZ. *Salpetersaures Silberoxyd* trübt wässriges Glycyrrhizin, GORUP-BESANEZ, es fällt weissen, leicht löslichen Niederschlag. LADE. Die durch schwefelsaures Eisenoxyd oder Kupfervitriol in Süssholzabsud erzeugten Niederschläge sind in überschüssiger Kalilauge löslich. LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* 18, 418). Die durch Metallsalze erzeugten Niederschläge geben an warmen Weingeist etwas Glycyrrhizin ab, DÖBEREINER, BERZELIUS, werden sie unter Wasser durch Hydrothion zerlegt, so nimmt das Wasser wenig oder nichts auf, indem das Glycyrrhizin mit der Säure verbunden bleibt. BERZELIUS.

Glycyrrhizin-Kalk. — Wässriges Glycyrrhizin fällt salzsauren Kalk nicht. GORUP-BESANEZ. Kocht man kalt bereiteten Süssholzaufguss mit Kalkbrei, sammelt und wäscht aus, so bleibt auf dem Filter ein schmutzig gelber Rückstand, schwerlöslich in Wasser und demselben süssen Geschmack ertheilend. Derselbe zerlegt sich, wenn er unter Wasser mit Kohlensäure behandelt wird, in kohlensauren Kalk und in Wasser löslichen, in Weingeist unlöslichen Glycyrrhizin-Kalk. LADE. Wässriger Glycyrrhizin-Kalk setzt an der Luft Krystalle von kohlensaurem Kalk ab. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 27, 22).

Zwei-Drittel. — Man fällt weingeistiges Glycyrrhizin mit weingeistigem salzsaurem Kalk und wäscht den blassgelben Niederschlag mit Weingeist. GORUP-BESANEZ.

			GORUP-BESANEZ.
96 C	576	54,54	53,86
76 H	76	7,19	7,08
40 O	320	30,30	30,77
3 CaO	84	7,97	8,29
$2C^{48}H^{36}O^{18}$,3CaO,4HO	1056	100,00	100,00

Glycyrrhizin-Bleioxyd. — Wässriges Glycyrrhizin wird durch Bleizucker getrübt (gefällt, BERZELIUS, VOGEL), durch Bleiessig oder ammoniakalischen Bleizucker gefällt. GORUP-BESANEZ. Fällt man weingeistiges Glycyrrhizin mit wässrigem Bleizucker, filtrirt, wenn durch wenig Bleizucker kein Niederschlag mehr entsteht, und fügt zum Filtrat aufs Neue viel wässrigen Bleizucker, so fallen dunkelgelbe Körner und in Weingeist lösliche Harztropfen nieder, aus

dem Filtrat scheidet Bleiessig noch einen Theil, aber nicht alles Glycyrrhizin. GORUP-BESANEZ.

a. *Mit 6 At. Bleioxyd.* — Man versetzt wässriges Glycyrrhizin unter Umrühren mit wässrigem Bleizucker, dem etwas Ammoniak zugesetzt ist, bis das meiste Glycyrrhizin gefällt ist. Die gelbweissen Flocken werden gewaschen und bei 100° getrocknet. — Blassgelbes Pulver, unlöslich in Wasser und Weingeist. GORUP-BESANEZ.

	Bei 100°.		GORUP-BESANEZ.
48 C	288	24,52	24,07
40 H	40	3,46	2,92
22 O	176	14,94	16,13
6 PbO	670,2	57,08	56,88
$C^{48}H^{36}O^{18}$,6PbO,4HO	1174,2	100,00	100,00

b. *Mit 3 At. Bleioxyd?* — Man fällt in schwachem Weingeist gelöstes Glycyrrhizin mit kaltem wässrigen Bleizucker und wäscht mit Weingeist. — Gelbes amorphes Pulver. LADE. Hält 41,59 Proc. Bleioxyd. VOGEL.

	Bei 100°.		LADE.
48 C	288	35,86	37,46
36 H	36	4,48	4,37
18 O	144	17,92	18,37
3 PbO	335,1	41,74	39,80
$C^{48}H^{36}O^{18}$,3PbO	803,1	100,00	100,00

c. Wäscht man den Niederschlag b mit Wasser und trocknet, so hält er 45,98 Proc. C, 5,49 H, 23,89 O und 24,64 PbO, LADE, also auf 3 At. Glycyrrhizin etwa 4 At. Bleioxyd.

Glycyrrhizin löst sich schnell und reichlich in *Weingeist*, besonders in absolutem. VOGEL. LADE. Es löst sich vollständig in warmem *Aether*. GORUP-BESANEZ. LADE fand es in Aether unlöslich. Es wird nicht durch *Galläpfelaufguss* gefällt. BERZELIUS. Es wird seiner wässrigen Lösung durch kalkhaltige *Thierkohle* entzogen. LADE.

Anhang zu Glycyrrhizin.

Ononisglycyrrhizin.

REINSCH. *Repert.* 76, 27.
HLASIWETZ. *Wien. Acad. Ber.* 15, 165.

Ononid. REINSCH. — Findet sich in der trocknen Wurzel von *Ononis spinosa*, vielleicht erst aus dem wahren Glycyrrhizin beim Trocknen entstanden. HLASIWETZ.

Darstellung. 1. Durch Ausfällen des wässrigen Absuds der Wurzel mit verdünnter Schwefelsäure, Waschen der braunen Flocken mit kaltem Wasser, Trocknen und wiederholtes Auflösen in absolutem Weingeist, bis der beim Verdunsten bleibende Rückstand sich völlig löslich in absolutem Weingeist zeigt. — 2. Wird der weingeistige Auszug der Wurzel nach dem Auskrystallisiren des Onocerins zum Syrup verdunstet, so scheidet sich nach einigen Tagen Harz aus, worauf man den hiervon getrennten klaren Syrup mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure fällt. Der Niederschlag ist wie der nach 1 erhaltene zu reinigen. —

3. Löst man das nach 2 erhaltene braune Harz in Weingeist, fällt mit weingeistigem Bleizucker und zerlegt den braunen Niederschlag unter Weingeist mit Hydrothion, so hinterlässt die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung beim Verdunsten brauner, glänzendes Extract, zum lichtbraunen Pulver zerreiblich, bis auf den Geschmack dem Glycyrrhizin sich gleich verhaltend. HLASIWETZ. REINSCH verfährt wie BERZELIUS bei Darstellung des Glycyrrhizins (VII, 1481).

Dunkelgelbe amorphe spröde Masse, die anfangs bitter, erst hintennach anhaltend süss schmeckt. REINSCH. HLASIWETZ. Klebt im Munde zum Harz zusammen. Reagirt sauer. HLASIWETZ.

Berechnung nach HLASIWETZ.			HLASIWETZ.			
			a.	b.	c.	d.
36 C	216	59,01	59,1	59,6	57,8	61,5
22 H	22	6,01	6,2	6,0	6,4	6,3
16 O	128	34,98	34,7	34,4	35,8	32,2
$C^{36}H^{22}O^{16}$	366	100,00	100,0	100,0	100,0	100,0

a und b nach 1, c nach 2, d nach 3 dargestellt, für c giebt HLASIWETZ die Formel $C^{36}H^{23}O^{17}$, für d die $C^{36}H^{22}O^{14}$.

Schmilzt beim *Erhitzen* sich stark aufblähend, stösst saure Dämpfe aus und verbrennt mit russender Flamme, Kohle lassend. REINSCH.

Die wässrige Lösung wird durch *Schwefelsäure* reichlich weiss gefällt; *Bleizucker*, *essigsaures Kupferoxyd*, *salpetersaures Quecksilberoxydul* und *salpetersaures Silberoxyd* erzeugen Niederschläge, *Brechweinstein* und *Galläpfeltinctur* fällen nicht. REINSCH.

Löst sich reichlich in *Weingeist*.

Stammkern $C^{36}H^{34}$.

Oelsäure.

$$C^{36}H^{34}O^4 = C^{36}H^{34},O^4.$$

CHEVREUL. *Ann. Chim.* 94, 90 u. 263. — *Ann. Chim. Phys.* 2, 358. — *Recherches sur les corps gras.* 75.
BRACONNOT. *Ann. Chim.* 93, 250.
LAURENT. *Ann. Chim. Phys.* 65, 149; *Ann. Pharm.* 28, 253. — *Ann. Chim. Phys.* 66, 154.
VARRENTRAPP. *Ann. Pharm.* 35, 196.
C. BROMEIS. *Ann. Pharm.* 42, 55.
GOTTLIEB. *Ann. Pharm.* 57, 38.
HEINTZ. *Pogg.* 83, 555; 89, 583; 90, 143.
BERTHELOT. *N. Ann. Chim. Phys.* 41, 243.

CHEVREUL's *Graisse fluide*, *Acide oléique*, BRACONNOT's *Huile*. — *Elaïnsäure*. 1811 von CHEVREUL entdeckt, erst von GOTTLIEB völlig rein dargestellt, der auch die Formel der Oelsäure feststellte. GOTTLIEB und HEINTZ zeigten, dass die Oelsäure der Butter, deren Eigenthümlichkeit BROMEIS angenommen hatte, mit gemeiner Oelsäure übereinkommt. Ueber die Moringasäure von WALTER und die Filixolinsäure von LUCK s. Anhang zu Oelsäure (VII, 1497).

Vorkommen. Als Trioleïn in den meisten (nicht trocknenden) flüssigen und festen Fetten. Vergl. unten.

In der Galle des Menschen, Ochsen, Schweins und Bären. CHEVREUL. Im Marienbader Mineralmoor. LEHMANN. — Nicht im Ricinusöl, nicht oder nur in sehr kleinen Mengen im Wallrath, HEINTZ, nicht im Wachs, THENARD, REDTENBACHER, insofern letzteres bei der trocknen Destillation keine Sebacylsäure liefert. — Ueber das Vorkommen von Oleomargarin vergl. beim Olivenöl, über die Oleophosphorsäure (VII, 1387).

Darstellung. Man verseift Mandelöl (Olivenöl, Gänsefett, Butter oder andere oleïnhaltige Fette) durch Kochen mit Kalilauge, zerlegt den Seifenleim mit verdünnter Salzsäure, digerirt die ausgeschiedenen Fettsäuren mehrere Stunden bei 100° mit Bleioxyd und übergiesst das so erhaltene Gemenge vou Bleisalzen mit kaltem Aether, der das ölsaure Bleioxyd aufnimmt, die Bleisalze der festen Fettsäuren zurücklässt. Die ätherische Lösung scheidet beim Schütteln mit überschüssiger wässriger Salzsäure Chlorblei ab, das in der unteren wässrigen Schicht zu Boden sinkt, während die Oelsäure im Aether gelöst bleibt. Sie wird durch Abdestilliren des Aethers und Verdunsten des anhängenden Wassers gewonnen. Varrentrapp. Bromeis.

Reinigung. Die so gewonnene Oelsäure hält noch Oxydationsproducte und Farbstoffe, zu deren Entfernung man ihre Lösung in viel überschüssigem Ammoniak mit salzsaurem Baryt fällt. Man trocknet den Niederschlag, kocht wiederholt mit neuen Mengen Weingeist aus und krystallisirt das beim Erkalten niederfallende Salz noch 1 bis 2 Mal aus Weingeist um. Es wird durch Weinsteinsäure zerlegt, worauf man die ausgeschiedene Oelsäure von anhängender Weinsteinsäure durch Waschen mit Wasser reinigt. Gottlieb.

Oder man erkältet die aus dem ölsauren Bleioxyd geschiedene Säure in kleinen Antheilen auf —6 bis 7°, wo sie zur krystallischen Masse erstarrt, und trennt die angeschossene reinere Säure durch Pressen zwischen Fliesspapier von den flüssig gebliebenen Oxydationsproducten. Diese werden durch wiederholtes Schmelzen, Erkälten und Pressen des angeschossenen Theils, zuletzt nach Zusatz von wenig Weingeist völlig entfernt. Bromeis.

Da die Oelsäure sehr leicht Sauerstoff verschluckt, so sind alle Operationen bei möglichstem Luftabschluss vorzunehmen, besonders dann, wenn sich die Säure auf über 10° erwärmen kann. Bromeis. — Beim Digeriren der aus der Kaliseife geschiedenen Säuren mit Bleioxyd wende man so viel Bleioxyd an, dass nur ein Theil der Oelsäure gebunden wird, da auch in diesem Falle die festen Fettsäuren ganz abgeschieden werden und weniger Aether zum Ausziehen erforderlich ist. Varrentrapp. — Das Barytsalz ist aus mässig erwärmtem, starkem Weingeist umzukrystallisiren, da es in kochendem zur zähen, dunkeln Masse schmilzt. Saalmüller. Weinsteinsäure dient zum Zerlegen der ölsauren Alkalien besser als Salzsäure, da letztere die Oelsäure leicht färbt. Auch ist es bei Anwendung von Weinsteinsäure leichter, alles Alkali zu entziehen. Varrentrapp.

Chevreul scheidet aus dem durch Verseifung erhaltenen Gemisch von stearinsaurem (margarinsaurem) und ölsaurem Kali die ersteren beiden Säuren als 2-fach-saure Salze nach VII, 1272 und zerlegt die Mutterlauge mit Weinsteinsäure, wo sich die Oelsäure als Oel erhebt. Sie wird mit heissem Wasser gewaschen, durch Erkälten und Filtriren von der zuerst anschiessenden Margarinsäure geschieden und *entweder* durch Auflösen in 12 Th. Weingeist und Fällen mit Wasser von Essigsäure und Farbstoff, *oder* durch Umwandlung in das Barytsalz gereinigt. Letzteres kocht Chevreul mit Wasser aus, welches Essigsäure und Farbstoff aufnimmt und krystallisirt es aus Weingeist um. — Wird die durch Verseifen von Menschenfett erhaltene, möglichst trockne Kaliseife mit 2 Th. kaltem Weingeist von 0,821 spec. Gew. übergossen, so hat der Weingeist nach 24 Stunden besonders ölsaures Kali aufgenommen, das man durch Abdampfen,

Wiederaufnehmen des Rückstandes mit kaltem absoluten Weingeist, Abdampfen des Filtrats u. s. f. von mitaufgelöster Margarinsäure scheidet. Es ist dann noch wie oben zu reinigen. Chevreul.

Gefärbte *Oelsäure der Stearinfabriken* befreit man durch Filtriren bei 0° von den meisten festen Fettsäuren. Sie ist nach ihrer Abscheidung aus dem Bleisalze wiederholt an Alkali zu binden und mit Kochsalz unter Zusatz von kohlensaurem Natron auszusalzen, da nur so, nicht durch Behandeln mit Thierkohle der Farbstoff beseitigt wird. Varrentrapp. Berthelot filtrirt käufliche Oelsäure 2 Mal bei 0°, neutralisirt mit Kalilauge, löst in 2 Th. Weingeist, filtrirt die kalte Lösung, fällt sie mit salzsaurem Baryt und reinigt das Barytsalz wie oben. — Bei Anwendung von *Cantharidenfett* kann auch die völlig getrocknete Kalkseife statt der Bleiseife mit Aether behandelt werden. Oder man löst die fetten Säuren des Cantharidenfetts in 5 bis 6 Th. Weingeist von 85 Proc., fällt mit weingeistigem Bleizucker, löst den Niederschlag in erwärmter Essigsäure und lässt 24 Stunden stehen, wo palmitinsaures und stearinsaures Bleioxyd herauskrystallisiren, das ölsaure Bleioxyd gelöst bleibt und durch Ammoniak aus dem Filtrat gefällt wird. Gössmann.

Der aus der *Kuhbutter* (auch der aus Rindstalg und Hammeltalg) nach Gottlieb's Methode geschiedene ölsaure Baryt hält noch ein barytreicheres Salz, dessen Anwesenheit folgendes Verfahren nöthig macht. Man erschöpft das Barytsalz mit kaltem Aether, krystallisirt es aus viel heissem Weingeist um, lässt es mit viel Aether übergossen mehrere Tage stehen, wäscht nochmals mit Aether, presst, krystallisirt aus Weingeist um, schüttelt die Krystalle mit Aether und Salzsäure und darauf die abgehobene ätherische Schicht mit Ammoniak und wässrigem Bleizucker. Von den gebildeten 2 Schichten hält die obere ölsaures Blei gelöst, das man mit Salzsäure zerlegt und in Barytsalz umwandelt. Heintz.

Eigenschaften. Schöne, blendend weisse Nadeln, die bei 14° zum farblosen Oel schmelzen, bei 4° zur weissen harten Krystallmasse erstarren und sich dabei stark ausdehnen, so dass der flüssige Theil hervortritt. Gottlieb. Spec. Gew. 0,898 bei 19°. Chevreul. Verdampft im Vacuum ohne Zersetzung. Chevreul. Laurent. — Geruchlos, geschmacklos; reagirt im unveränderten (nicht oxydirten) Zustande auch in weingeistiger Lösung neutral. Gottlieb.

			Chevreul.	Laurent. Mittel.	Varrentrapp.	Gottlieb. Mittel.	A. Völcker.
36 C	216	76,59	76,7	75,86	74,95 — 75,77	76,34	76,29
34 H	34	12,06	11,4	12,28	11,74 — 12,06	12,14	12,14
4 O	32	11,35	11,9	11,86		11,52	11,57
$C^{36}H^{34}O^4$	282	100,00	100,0	100,00		100,00	100,00

Nur Gottlieb untersuchte reine Oelsäure, die der anderen Chemiker war mehr oder weniger oxydirt und sauer reagirend. Laurent's Säure war im Vacuum destillirt, sie erstarrte bei 0° nicht mehr. — Frühere Formeln: $C^{35}H^{30}O^{3,5}$ Chevreul, $C^{70}H^{68}O^7$ Laurent, $C^{44}H^{40}O^5$ Varrentrapp. — Die Oelsäure der Butter, des Mandel- und des Olivenöls zeigt gleiche Zusammensetzung. Gottlieb. Vergl. auch die Analysen des Barytsalzes.

Zersetzungen. 1. Oelsäure bräunt sich stark, wenn sie einige Grade über 100° *erhitzt* wird, entwickelt noch vor dem Kochen viel Kohlenwasserstoffe, wenig Kohlensäure und Wasser und lässt bei verhältnissmässig niedriger Temperatur farbloses (dann gelbes, endlich braunes, Chevreul) Oel übergehen, während wenig Kohle bleibt. Bromeis. Während der ganzen Destillation entwickeln sich ziemlich gleichmässig Gase, aus Kohlensäure und Kohlenwasserstoffen

bestehend; aus dem Destillat scheiden sich beim Erkalten Krystalle von Sebacylsäure (VII, 446), der flüssig bleibende Theil hält etwas unzersetzte Oelsäure und Kohlenwasserstoffe von 160 bis 280° und höherem Siedpunct, deren mit Wasserdämpfen flüchtiger Antheil 84,13 Proc. C, 13,02 H und 2,85 O hält. VARRENTRAPP. Auch Essigsäure, CHEVREUL, Caprylsäure, Caprinsäure, vielleicht auch Buttersäure und Baldriansäure finden sich im Destillat. Reine Oelsäure liefert viel, oxydirte wenig Sebacylsäure, GOTTLIEB, daher auch BROMEIS beim Destilliren seiner Butterölsäure keine erhielt.

2. Die (im festen Zustande an der *Luft* unveränderliche, GOTTLIEB) Oelsäure verschluckt im geschmolzenen Zustande in 14 Tagen bei 15° ihr 20-faches Maass Sauerstoff, ohne Kohlensäure oder merkbare Mengen Wasser zu bilden. BROMEIS. Oelsäure, die 5 Stunden bei 100° der Luft ausgesetzt war, ist gelb, ranzig und erstarrt in der Kälte nur theilweis, sie hält jetzt im Mittel 73,23 Proc. C, 12,07 H und 14,70 O, also auf 34 At. Kohle, 33 At. Wasserstoff und 5 At. Sauerstoff. GOTTLIEB. Veränderte Oelsäure ähnlicher Zusammensetzung (72,5 bis 73,7 Proc. C, 11,6 bis 12,4 H haltend) untersuchte BROMEIS als Butterölsäure. Bei weiterem Einwirken von Sauerstoff entstehen Producte, die nicht mehr bei —14° erstarren und auch das Anschiessen der noch unveränderten Säure verhindern. GOTTLIEB. Die Oxydationsproducte gehen in das Silbersalz und in den Vinester der Oelsäure über (vergl. unten), aber bei Darstellung des Barytsalzes bleiben sie in der Mutterlauge und werden aus ihnen durch Mineralsäuren als rothbraunes, ranziges, sehr saures und zähes Oel geschieden, dessen Barytverbindungen 14,28 und 15,63 Proc. Baryt hielten. GOTTLIEB. Ueber die Bildung von Ozon bei dieser Oxydation vergl. SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* 74, 338).

3. Oelsäure *verbrennt* beim Erhitzen an der Luft. CHEVREUL.

4. Bei der trocknen Destillation von Oelsäure mit *Schwefel* wird unter heftigem Aufblähen und Entwicklung von viel Hydrothion ein rothbraunes, stinkendes Oel [wie es scheint Odmyl (V, 250) haltend] mit darin vertheilter Margarinsäure erhalten. Das Destillat ist frei von Sebacylsäure. ANDERSON. (*Phil. Mag. J.* 31, 164; *Ann. Pharm.* 63, 370). Diese Margarinsäure könnte Palmitinsäure (VII, 1268) sein. KR.

5. *Brom* und *Chlor* bilden bei Gegenwart von Wasser Brom- und Chlorölsäure, Jod wirkt nicht ein. LEFORT. — 6. Durch *salpetrige Säure* wird Oelsäure in Elaïdinsäure verwandelt, ohne dass dabei ein zweites Zersetzungsproduct der Oelsäure auftritt. GOTTLIEB. Vergl. bei Elaïdinsäure.

7. Bei der Zerlegung von Oelsäure durch *Salpetersäure* werden flüchtige Säuren der allgemeinen Formel $C^nH^nO^4$, nicht flüchtige Säuren der Formel $C^nH^{n-2}O^8$, Azelaïnsäure und andere, weniger genau untersuchte Producte erhalten.

a. Trägt man Oelsäure in kleinen Antheilen vorsichtig in mässig erwärmte, rothe rauchende Salpetersäure, so werden unter heftiger Einwirkung viel rothe Dämpfe fortgerissen, die mit *flüchtigen Säuren* beladen sind. Erhitzt man, nachdem die erste Einwirkung vorüber ist, stärker, kocht, nöthigenfalls mit mehr Salpetersäure, mehrere Tage und befreit endlich den Retorteninhalt durch Aufgiessen von Wasser und Abdestilliren von allen flüchtigen Producten, so wird als Destillat ein Gemenge von folgenden Säuren erhalten. Am reichlichsten: Capron-, Baldrian- und Essigsäure; in mittlerer Menge:

Capryl-, Butter- und Metacetsäure; am wenigsten: Caprin-, Pelargon- und Oenanthylsäure. Redtenbacher (*Ann. Pharm.* 59, 41).

Bei Anwendung von schwächerer (käuflicher) Salpetersäure zur Oxydation behufs Darstellung der nicht flüchtigen Producte besitzt das Destillat reizenden, die Athmungsorgane angreifenden Geruch, der auch durch Neutralisiren mit kohlensaurem Natron nicht verschwindet. Durch Destilliren der alkalisch gemachten Lösung wird ein farbloses, dünnflüssiges, flüchtiges Oel erhalten, zu wenig für weitere Untersuchung. Bromeis (*Ann. Pharm.* 35, 93). Auch Wirz (*Ann. Pharm.* 104, 261), der aber die nicht flüchtigen Säuren des Cocosnussöls (VII, 512) mit Salpetersäure oxydirte, erwähnt diesen flüchtigen Körper, ausserdem ein (saures?) Oel des Destillats, das er irrthümlich für Laurent's Azoleïnsäure oder Oenanthylsäure hält. Als Oenanthylsäure bezeichnet auch Arppe (*Ann. Pharm.* 120, 292) das bei Oxydation von fettem Mandelöl mit Salpetersäure erhaltene Destillat (ob auf Versuche gestützt?).

b. Concentrirte oder schwächere Salpetersäure, die man zu 2 bis 7 Maass mit 1 Maass Oelsäure erwärmt, wirkt nach 1 Stunde heftig ein, so dass ein Theil fortgeschleudert wird, und oxydirt bei weiterem Erhitzen die Oelsäure ruhig, wobei diese letztere dünnflüssiger, heller wird und endlich nach tage- oder wochenlangem Erhitzen ganz verschwindet. Die *rückständige saure Lösung* hält Bernsteinsäure (V, 252), nach Laurent und Bromeis auch Lipinsäure (V, 507), Adipinsäure (V, 816), Pimelinsäure (VI, 367), Korksäure (VI, 563) und Azelaïnsäure (VII, 1501), nach Wirz ausserdem (bei Oxydation der Säuren des Cocosnussöls) auch Lepargylsäure (VI, 729). Dagegen bezweifelt Arppe (*Ann. Pharm.* 95, 242; 115, 143; 120, 292) die Reinheit der meisten so erhaltenen Producte, er hält die Selbstständigkeit der Lipin-, Adipin- und Lepargylsäure nicht für erwiesen und findet als feste Oxydationsproducte der Oelsäure (und anderer Fette), nur Bernsteinsäure, Korksäure, Azelaïnsäure und vielleicht eine vierte, nicht krystallisirende Säure. Als Oxydationsproduct der Oelsäure besprach Arppe früher noch eine Säure X, die er aber später für ein secundäres Sublimationsproduct, neuerdings (*Ann. Pharm.* 124, 98) für Pimelinsäure hält. Sebacylsäure, die beim Oxydiren von Wallrathfett auftritt, wird aus Oelsäure durch Salpetersäure nicht erhalten. Arppe.

Die folgenden Producte scheinen besonders bei unvollständiger Oxydation von Oelsäure zu entstehen. I. *Eine feste Fettsäure.* Erkältet man nach der ersten stürmischen Einwirkung der Salpetersäure, so gesteht der Rückstand zur halbfesten Masse, aus der Weingeist Margarinsäure von 60° Schmelzpunct (74,08 Proc. C, 12,50 H) aufnimmt. Hier könnte die Margarinsäure aus der angewandten unreinen Oelsäure geschieden sein, aber auch reine Oelsäure lieferte so eine Säure von 80° Schmelzpunct, 70° Erstarrungspunct, mit Kali sich roth verseifend und durch Säuren als dickes, braunes Oel fällbar. Bromeis. — II. *Nitrocaprylsäure und Nitrocaprinsäure* (VI, 575 u. VII, 453). Sie sind von Wirz bei Oxydation der Säuren des Cocosnussöls erhalten, und scheinen der festen Säure (I) beigemengt zu sein, da diese sich mit Kali röthet. Auch folgendes Product gehört vielleicht hierher. Kocht man Oelsäure mit rother rauchender Salpetersäure (vergl. oben), doch nicht bis zum vollständigen Verschwinden der Fettschicht, so schwimmt auf der erkalteten Flüssigkeit ein salbenartiges Fett, schwerer als Wasser, von Schweissgeruch, leicht löslich in Weingeist und Aether und aus der blutrothen alkalischen Lösung durch Säuren unverändert fällbar. Es verpufft beim Erhitzen mit Zimmtgeruch, lässt salpetrige Säure und flüchtige Fettsäuren entweichen, während der schwarze, zähe Rückstand Korksäure hält. Es wird beim Kochen mit Wasser in verdampfende Fettsäuren und zurückbleibende Kork- und Pimelinsäure zerlegt. Redtenbacher. — III. Laurent's *Azoleïnsäure.* Sie wird

erhalten, wenn man Oelsäure nach V,507 mit Salpetersäure kocht, bis $^3/_4$ gelöst sind, und bildet die auf der sauren Lösung in der Retorte ungelöst schwimmende Oelschicht. Abgehoben und für sich destillirt geht sie anfangs unzersetzt über, schwärzt sich dann unter Aufblähen und lässt gegen Ende der Destillation ein schwer schmelzbares, weisses Pulver sublimiren. Mit Weingeist und Vitriolöl wird aus dieser Azoleïnsäure ein Vinester erhalten, der zu $^1/_5$ unverändert übergeht, bei weiterem Erhitzen sich wie die Säure zersetzt. Durch weingeistiges Kali und darauf folgenden Zusatz von Salzsäure zerlegt, liefert er in Wasser unlösliche Azoleïnsäure mit 62,81 Proc. C, 10,71 H. LAURENT. Diese Säure ist nach BROMEIS (*Ann. Pharm.* 35, 109; 37, 300), der den Vinester analysirte, wie Oenanthylsäure (VI, 358) zusammengesetzt und nach TILLEY (*Ann. Pharm.* 39, 166) auch wohl mit Oenanthylsäure einerlei. Aber letztere geht, wenn sie bei Oxydation von Ricinusöl als Hauptproduct erhalten wird, in das Destillat über, sie entsteht nach REDTENBACHER aus Oelsäure nur in sehr kleiner Menge und neben vielen anderen Säuren, während LAURENT's Azoleïnsäure aus dem Rückstande erhalten wird. Hier und oben (von ARPPE) scheint die Bildung von Oenanthylsäure nur vermuthet, nicht aber erwiesen zu sein. KR.

8. Beim Destilliren mit *2-fach-chromsaurem Kali* und Schwefelsäure liefert Oelsäure ein saures Destillat, dessen Geruch dem aus Talg und aus Rüböl ähnlich ist. ARZBÄCHER (*Ann. Pharm.* 73, 199).

9. Das braune Gemenge von *Bleisuperoxyd* und Oelsäure entfärbt sich bei 120°, wird dick und zähe, viel Wasserdampf, keine andern Gase entwickelnd. BROMEIS (*Ann. Pharm.* 42, 71).

10. Die Säure bildet beim Vermischen mit *Vitriolöl* FREMY's Oleïnschwefelsäure, deren wässrige Lösung bald unter Bildung von Metaoleïnsäure und Hydroleïnsäure zerfällt. Vergl. das Nähere bei Olivenöl. — Schon ein Tropfen Vitriolöl bräunt Oelsäure, VARRENTRAPP, besonders wenn bereits einige Zersetzung der Oelsäure eingetreten ist. GOTTLIEB.

Die in Vitriolöl gelöste Oelsäure entwickelt bei 100° unter Färbung, jedoch ohne Aufbrausen schweflige Säure und vielleicht auch Hydrothion; über 100° braust sie unter Verkohlung heftig auf. CHEVREUL. Die schwefelsaure Lösung verhält sich bei Zusatz von Zucker wie Ricinölsäure. NEUKOMM. Schüttelt man 3 Tropfen Oelsäure mit 3 Cubicc. Weingeist und fügt 1 Tropfen Zuckerlösung nebst 4—5 Tropfen Vitriolöl zu, so färbt sich die Mischung vom Boden rosa- bis carminroth, nach 3 Stunden und dem Schütteln rothbraun-violett, wobei ein Theil der Oelsäure sich an die Oberfläche begeben hat. BENECKE. (*Studien über Gallenbestandtheile*, Giessen 1862).

11. Oelsäure zerfällt beim Schmelzen mit *Kalihydrat* unter Entwicklung von Wasserstoff in palmitinsaures und essigsaures Salz. VARRENTRAPP. $C^{36}H^{34}O^4 + 2 KO, HO = C^{32}H^{31}KO^4 + C^4H^3KO^4 + 2 H$. Durch weitere Einwirkung des Kalihydrats auf die Essigsäure entsteht etwas Oxalsäure. VARRENTRAPP. Beim Destilliren mit überschüssigem Kalihydrat tritt Geruch nach Buttermylester auf. AL. MÜLLER (*Handwörterbuch*, 6, 874).

12. Die Säure liefert beim Destilliren mit $^1/_4$ ihres Gewichts an *Aetzkalk* ein flüssiges, neutrales, unverseifbares Destillat, das nur Spuren fester Körper absetzt, und sich vielleicht zu Oelsäure wie Stearon zu Stearinsäure verhält. Im Rückstande bleibt kohlensaurer Kalk. BUSSY (*Ann. Pharm.* 9, 271).

Mischt man zu 1000 Gr. roher Oelsäure 300 Gr. Kalkhydrat, dann noch 300 Gr. Kalknatronhydrat, destillirt die Masse und erkältet das Uebergehende, so werden etwa $^2/_3$ der angewandten Oelsäure an flüssigen Producten erhalten. Die nicht verdichteten Gase, in überschüssigem Brom aufgefangen, bilden Bromverbindungen,

aus denen man durch Schütteln mit Natronlauge und Waschen mit Wasser Bromverbindungen der Kohlenwasserstoffe C^nH^n aussondern kann. So werden aus 3 Kilogramm Oelsäure mit Hülfe von gleichviel Brom 100 Gr. Zweifach-Bromvine (IV, 684), 600 Gr. Zweifach-Brompropylen $C^6H^6Br^2$, 100 Gr. Zweifach-Brombutylen $C^8H^8Br^2$, 50 Gr. Zweifach-Bromamylen $C^{10}H^{10}Br^2$ und 200 bis 300 Gr. nicht unzersetzt flüchtige Bromverbindungen von Kohlenwasserstoffen mit höherem Atomgewicht erhalten. BERTHELOT. (*N. Ann. Chim. Phys.* 53, 200).

13. Durch Erhitzen von Oelsäure mit gleichviel *Glycerin* wird Triolein, bei überschüssigem Glycerin Monolein erhalten. Sättigt man ein Gemenge von Oelsäure und Glycerin bei 100° mit Salzsäuregas, so entsteht eine neutrale, dem Triolein entsprechende Verbindung, in die aber auch Salzsäure eingetreten ist. Ebenso halten, wenn man Oelsäure und Glycerin mit Tartersäure, Phosphorsäure oder Schwefelsäure 71 Stunden auf 100° erhitzt, die entstandenen Glyceride von der zweiten Säure in Verbindung. BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 41, 248). Vergl. auch VII, 1275.

Verbindungen. Oelsäure löst sich nicht in *Wasser.*

Sie löst sich in 10 Th. kaltem *Vitriolöl* ohne Zersetzung, unter geringer Wärmeentwicklung und Färbung, die nach mehreren Tagen etwas zunimmt. CHEVREUL. Vergl. oben.

Oelsaure Salze. Die Säure zersetzt in der Hitze die kohlensauren Alkalien, langsam die Kohlensäure aus ihnen austreibend. CHEVREUL. GOTTLIEB. Sie zersetzt nach UNVERDORBEN auch essigsauren und salzsauren Kalk theilweis. — Die ölsauren Salze sind weich, oft ölig oder leicht zum Oel schmelzbar, leichter in Weingeist, als in Wasser (und besonders in Aether) löslich. CHEVREUL. Die Säure bildet leicht saure oder basische Salze, bei Anwendung unreiner Säure können die Verunreinigungen nach bestimmten Verhältnissen in die Salze übergehen. GOTTLIEB. Vergl. ölsaures Silberoxyd.

Die *Seifen* sind Gemenge, hauptsächlich von ölsauren, palmitinsauren und stearinsauren Salzen. Sie werden theils durch Erhitzen der Basis mit einem Fett und Wasser, theils, besonders wo die Basis zu schwach ist, die Verseifung zu bewirken, durch doppelte Affinität bereitet. Sie sind um so härter, je mehr Palmitin- oder Stearinsäure, um so weicher, je mehr Oelsäure sie enthalten. Doch liefern Mandel- und Baumöl härtere Seifen, als Talg, Schmalz und Butter.

Oelsaures Ammoniak. — Oelsäure bildet mit wässrigem Ammoniak augenblicklich unter Wärmeentwicklung eine Gallerte, die sich bei 15° völlig in Wasser löst; diese Lösung trübt sich beim Kochen durch Verlust von Ammoniak. CHEVREUL.

Oelsaures Kali. — a. *Einfach.* Oelsäure verbindet sich unter Wärmeentwicklung mit Kalihydrat; Kalilauge, die 47,2 Th. Kali hält, löst 295 Th. Oelsäure, also etwas über 1 At. auf. CHEVREUL. — Beim Erhitzen von 1 Th. Oelsäure mit 1 Th. Kalihydrat und 5 Th. Wasser bildet sich ein weiches, in der darüber stehenden Lauge unlösliches Salz, das beim Erkalten fester wird. Aus 2 Th. Oelsäure, 1 Th. Kalihydrat und 8 Th. Wasser wird eine durchscheinende, schleimige Gallerte erhalten, die sich bei Zusatz von 1/2 Th.

Kalihydrat und Erhitzen von der wässrigen Flüssigkeit trennt. Löst man sie nach dem Auspressen in kochendem Weingeist und lässt freiwillig verdunsten, so bleibt das Salz als durchsichtige Gallerte zurück. — Setzt im Kreise der Voltaïschen Säule am + Pol Oelsäure, am — Pol Kali ab. Wird durch Säuren, auch durch Kohlensäure zerlegt, wenn man diese bei 5° durch die Lösung leitet. — Zieht an gesättigt feuchter Luft in 7 Tagen bei 12° 162 Th. Wasser an und zerfliesst. Schwillt in 2 Th. kaltem Wasser zur durchsichtigen Gallerte auf, löst sich völlig zum fadenziehenden Syrup in 4 Th. Wasser. Die Lösung in sehr viel Wasser sondert nach Monaten 2-fach-ölsaures Kali ab, während Kali mit einer Spur Oelsäure gelöst bleibt. Löst sich bei 10° in 2,15 Th., bei 50° in 1 Th. Weingeist von 0,821 spec. Gew., die Lösung trübt sich bei 40° 5, gesteht bei 31° zur weichen Masse, die bei 12° fest wird; die heisse Lösung in 2 Th. Weingeist bleibt bis zu 12° klar und setzt bei 10° Krystalle des einfach-sauren Salzes ab. Löst sich in 29,1 Th. siedendem Aether, die Lösung bleibt bei 12° klar. Löst sich nicht in concentrirter Aetzlauge und in verschiedenen wässrigen Salzen, z. B. wässrigem Chlorkalium. Chevreul.

			Chevreul.	
			Früher.	Später.
$C^{36}H^{33}O^{3}$	273	85,26	86,35	84,81
KO	47,2	14,74	13,65	15,19
$C^{36}H^{33}KO^{4}$	320,2	100,00	100,00	100,00

b. *Zweifach*. — Erwärmt man 11,2 Th. Oelsäure mit 1 Th. Kalihydrat und 43,4 Th. Wasser und verdünnt mit 108 Th. Wasser, so wird eine Gallerte erhalten, die auf dem Filter wenig Kali, vielleicht mit einer Spur Säure ablaufen lässt. Diese Gallerte löst sich nicht in Wasser, aber in heissem und kaltem Weingeist. Sie röthet Lackmus und zwar so, dass diese Röthung bei Zusatz von Wasser verschwindet. Chevreul.

Kali bildet mit den Fetten weichere *Seifen* als Natron, mit Schmalz eine Seife von Butterhärte, die nach dem Auspressen 14,9 Proc. Kali, 66,1 verseiftes Fett und 19,0 Wasser, nach stärkerem Auspressen 15,85 Proc. Kali, 72,4 Fett und 11,75 Proc. Wasser hält. Chevreul. Sie löst sich in Wasser und Weingeist. Aus der wässrigen Lösung wird Kaliseife durch Kochsalz [nicht durch Kalisalze, Wittstein (*Pharm. Viertelj.* 1, 426)] gefällt.

Oelsaures Natron. — *Einfach*. — Bei der Vereinigung von Oelsäure mit feuchtem Natronhydrat wird Wärme frei. Wasser, welches 31,3 Th. Natron hält, löst 310 Th. Oelsäure. — Erhitzt man 1 Th. Oelsäure mit $^{2}/_{3}$ Th. Natronhydrat und 5 Th. Wasser, so entsteht eine weiche, in der alkalischen Flüssigkeit unlösliche Gallerte, welche beim Erkalten zur festen zähen Masse wird. Beim Kochen von 1 Th. Oelsäure mit $^{1}/_{2}$ Th. Natronhydrat und 8 Th. Wasser scheidet sich das Salz in durchscheinenden, nach dem Erkalten undurchsichtigen Körnchen ab, beim Kochen mit 4 Th. Wasser mehr trennt es sich als Gallerte von der alkalischen Flüssigkeit.

Löst man diese nach dem Trocknen in heissem Weingeist, so bleibt bei freiwilligem Verdunsten eine feste, spröde, durchsichtige Masse von bitterem und alkalischem Geschmack. CHEVREUL. Krystallisirt aus absolutem, nicht aus wasserhaltigem Weingeist, auch nicht aus der syrupsdicken Lösung. VARRENTRAPP. 1 Th. Salz zieht an feuchter Luft in 6 Tagen 0,975 Th. Wasser an, ohne zu zerfliessen. Löst sich sehr leicht in 10 Th. Wasser von 12°, bei 13° in 20,6, bei 32° in 10 Th. Weingeist von 0, 821 spec. Gew., in 100 Th. kochendem Aether, der beim Erkalten einen Theil absetzt. CHEVREUL.

			CHEVREUL.	
			Früher.	Später.
$C^{36}H^{33}O^{3}$	273	89,80	90,8	89,39
NaO	31	10,20	9,2	10,61
$C^{36}H^{33}NaO^{4}$	304	100,00	100,0	100,00

Natronseife wird entweder aus Fett und Natron oder aus Kali und Fett unter nachherigem Zusatz von Kochsalz bereitet, wo sich das salzsaure Natron mit der Kaliseife theilweis in salzsaures Kali und Natronseife umsetzt und letztere sich über der Seifensieder-Mutterlauge erhebt, in welcher das überschüssige Kali oder Natron, zufällig vorhandene Salze und das Glycerin gelöst bleiben. Die Seife vermag grössere Mengen Wasser aufzunehmen, ohne ihre Festigkeit ganz zu verlieren. Die Natronseifen des Handels halten meistens zwischen 14 und 38, in besonderen Fällen nur gegen 8 oder bis zu 75 Proc. Wasser. — Sie löst sich leicht in warmem Wasser und Weingeist, doch gestehen die Lösungen beim Erkalten um so leichter zur Gallerte, je mehr Stearinsäure zugegen ist. Die Lösungen werden durch fast alle Säuren, durch Erd- und Metallsalze zersetzt. Die Seife wird aus ihren Lösungen durch Kochsalz und Salmiak völlig geschieden.

Oelsaurer Baryt. — a. *Einfach.* — Darstellung vergleiche oben. Wird auch durch Fällen des Natronsalzes mit salzsaurem Baryt, durch Kochen von Barytwasser oder kohlensaurem Baryt mit Oelsäure erhalten. CHEVREUL. VARRENTRAPP. — Blendend weisses, lockeres, fein krystallisches Pulver, das bei 100° ohne zu schmelzen zusammenbackt. GOTTLIEB. Im unreinen Zustande leichter schmelzbar. Geschmacklos. Löst sich nicht in Wasser, aber in kochendem Weingeist. 1 Liter der kochenden weingeistigen Lösung setzt beim Erkalten 5 Gramm ab. BERTHELOT.

			VARRENTRAPP.	GOTTLIEB.	VÖLCKER.
			Mittel.	Mittel.	
36 C	216	61,79	63,36	61,51	61,56
33 H	33	9,44	9,51	9,44	9,46
3 O	24	6,87	8,79	7,13	7,03
BaO	76,5	21,90	18,34	21,92	21,92
$C^{36}H^{33}BaO^{4}$	349,5	100,00	100,00	100,00	100,00

	MASKELYNE.	HEINTZ.			GÖSSMANN.
		a.	b.	c.	
C	61,80	61,20	61,65	61,53	61,68
H	9,64	9,45	9,44	9,45	9,46
O	6,68	7,45	6,94	7,05	6,47
BaO	21,88	21,90	21,97	21,97	22,46
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Chevreul fand früher bis 21,88, später 22,97 Proc. BaO. Varrentrapp's Barytsalz hielt unreine (oxydirte) Oelsäure. Gottlieb. Aus Behenöl, Völcker, (*Ann. Pharm.* 64, 345), vegetabilischem Talg, Maskelyne, (*Chem. Soc. Qu. J.* 8, 1), aus Rindstalg (a), Hammeltalg (b), Butter (c), Heintz, aus Cantharidenfett. Gössmann.

b. *Zweifach?* — Das einfach-saure Barytsalz löst sich in mässig erwärmter Oelsäure reichlich auf. Chevreul. — Aus der verdünnten weingeistigen Lösung von a scheiden sich beim Erkalten Flocken, nach dem Trocknen im Vacuum, dann bei 60 bis 70° 10,30 Proc. Baryt haltend, nach dem Einengen der Mutterlauge krystallisirt das einfach-saure Salz. Gössmann (*Ann. Pharm.* 86, 322).

			Gössmann.
$C^{72}H^{67}O^{7}$	555	87,88	
BaO	76,5	12,12	10,30
$C^{36}H^{33}BaO^{4},C^{36}H^{34}O^{4}$	631,5	100,00	

Oelsaurer Strontian. — Durch Kochen von Oelsäure mit kohlensaurem Strontian. Gleicht dem Barytsalz. Löst sich in Weingeist. Chevreul.

			Chevreul.
$C^{36}H^{33}O^{3}$	273	84,00	
SrO	52	16,00	15,92 bis 16,2
$C^{36}H^{33}SrO^{4}$	325	100,00	

Oelsaurer Kalk. — Aus salzsaurem Kalk fällt ölsaures Kali weisses Pulver, das bei gelinder Wärme schmilzt und durchscheinend wird. Chevreul. Löst sich in Weingeist und Aether.

			Chevreul.
$C^{36}H^{33}O^{3}$	273	90,70	
CaO	28	9,30	8,8
$C^{36}H^{33}CaO^{4}$	301	100,00	

Oelsaure Magnesia. — Man fällt Bittersalz kochend durch ölsaures Kali. — Weisse, etwas durchscheinende Körnchen, zwischen den Fingern erweichend. Chevreul.

			Chevreul.
$C^{36}H^{33}O^{3}$	273	93,18	
MgO	20	6,82	7,0
$C^{36}H^{33}MgO^{4}$	293	100,00	

Oelsaures Chromoxyd. — Wird aus salzsaurem Chromoxyd durch ölsaures Kali als violetter, im feuchten Zustande weicher, im trocknen fester Niederschlag gefällt. Chevreul.

Oelsaures Zinkoxyd. — Aus Zinkvitriol durch kochendes ölsaures Kali gefällt. — Weiss, schmilzt unter 100°. Chevreul.

			Chevreul.
$C^{36}H^{33}O^{3}$	273	87,09	
ZnO	40,5	12,91	12,91
$C^{36}H^{33}ZnO^{4}$	313,5	100,00	

Oelsaures Bleioxyd. — Wässrige Seifenlösungen werden durch Bleioxyd vollständig gefällt, so dass keine Oelsäure (oder Margarinsäure) gelöst bleibt. GOBLEY (*N. J. Pharm.* 21,248). — Löst sich in Aether. GUSSEROW.

a. *Basisches.* — Durch Kochen von Oelsäure mit überschüssigem Bleiessig. Bei 20° weich, bei 100° vollständig zur durchsichtigen Flüssigkeit schmelzend. CHEVREUL.

			CHEVREUL.
$C^{36}H^{33}O^{3}$	273	54,93	
2 PbO	224	45,07	45,18 bis 45,95
$C^{36}H^{33}PbO^{4},PbO$	497	100,00	

b. *Einfach.* — Man fällt die kalte weingeistige Lösung des ölsauren Natrons mit Bleizucker, wäscht die Flocken und trocknet im Vacuum. GOTTLIEB. — Leichtes, lockeres, weisses Pulver, das bei etwa 80° zum gelben Oel schmilzt und beim Erkalten zur spröden, durchscheinenden Masse erstarrt. GOTTLIEB.

			GOTTLIEB. Mittel.
36 C	216	56,16	55,88
33 H	33	8,58	8,69
3 O	24	6,25	6,48
PbO	112	29,01	28,95
$C^{36}H^{33}PbO^{4}$	385	100,00	100,00.

Oelsaures Eisenoxyd. — Löst sich nach jedem Verhältniss in Weingeist mit brauner Farbe, in wenig Weingeist zum Oel. UNVERDORBEN

Oelsaures Kobaltoxydul. — Aus heissem schwefelsaurem Kobaltoxydul fällt ölsaures Kali anfangs bläulich-grünen, dann grünen Niederschlag, der sich langsam absetzt. CHEVREUL.

Oelsaures Nickeloxydul. — Grünlichgelber Niederschlag, der sich sehr langsam absetzt. CHEVREUL.

Oelsaures Kupferoxyd. — Wird durch kochende Fällung von Kupfervitriol mit ölsaurem Kali oder durch Erwärmen von Oelsäure mit Kupferoxyd erhalten. — Schön grün, bei 100° vollkommen flüssig. CHEVREUL. — Löst sich in jeder Menge Weingeist mit blaugrüner Farbe, in wenig Weingeist zum Oel. UNVERDORBEN. Ueber die Wirkung auf den Organismus vergl. LANGENBECK u. STÄDELER (*Ann. Pharm.* 97, 155).

			CHEVREUL.
$C^{36}H^{33}O^{3}$	273	87,22	
CuO	40	12,78	12,23
$C^{36}H^{33}CuO^{4}$	313	100,00	

Oelsaures Quecksilberoxydul. — Man digerirt Oelsäure längere Zeit mit Quecksilberoxydul oder fällt salpetersaures Quecksilberoxydul durch ölsaures Kali. — Weissgraue Flocken, nach dem Trocknen bläulich. — Bildet mit Ammoniak ein schwarzes, ammoniakhaltiges Pulver. — Löst sich nicht in Wasser und kaltem, aber in heissem Weingeist. Löst sich in kaltem und heissem Aether. HARFF (*N. Br. Arch.* 5, 306).

			Harff.
$C^{36}H^{33}O^{3}$	273	56,76	
$Hg^{2}O$	208	43,24	43,20
$C^{36}H^{33}Hg^{2}O^{4}$	481	100,00	

Oelsaures Quecksilberoxyd. — Aus salpetersaurem Quecksilberoxyd fällt ölsaures Kali weisse Flocken, die beim Waschen schmierig werden und zur festen Masse eintrocknen. Hält 30,18 Proc. Oxyd (1 At. = 28,35 Proc. Hg O). Löst sich wenig in kaltem, besser in heissem Weingeist, ziemlich leicht in Aether. Harff.

Oelsaures Silberoxyd. — Durch salpetersaures Silberoxyd wird aus dem Natronsalz ein weisser, sehr voluminöser Niederschlag gefällt, der leicht unter Ausscheidung von Silber schwarz wird. Gottlieb. Der Niederschlag bräunt sich am Lichte, beim Trocknen schon weit unter 100°; im Vacuum wird er zur knetbaren, weichen Masse, die schwierig austrocknet. Varrentrapp. Als Gottlieb theilweis oxydirte Oelsäure in weingeistiger Lösung mit sehr wenig Ammoniak, dann mit überschüssigem salpetersaurem Silberoxyd fällte, fielen lose Flocken nieder, die dann zur weichen, gelbweissen Masse wurden. Sie hielten 66,82 Proc. C, 10,43 H, 11,71 AgO, der Formel $C^{106}H^{98}AgO^{15}$, also 3fach-saurem Salz einer veränderten Oelsäure entsprechend. Gottlieb.

Oelsäure mischt sich mit kaltem und heissem *Weingeist* nach jedem Verhältniss, aus der nach gleichen Theilen bereiteten Mischung nimmt Wasser keinen Weingeist auf. Chevreul. — Sie mischt sich mit *Aether*. Chevreul. Sie wird von *Galle* unter Bildung von Seife mit stark saurer Reaction gelöst. Marcet (*Phil. Mag. J.* 17, 145).

Oelsäure mischt sich mit *Margarin*- und *Stearinsäure* nach allen Verhältnissen. Kalter Weingeist entzieht solchen Mischungen viel Oelsäure, nebst wenig Stearin- und Margarinsäure; bei 60° löst der Weingeist das ganze Gemisch, doch lässt er beim Erkalten die meiste Stearin- und Margarinsäure fallen. Chevreul.

Schmelzpunct der Mischungen von Oel- und Margarinsäure, nach Chevreul.

Proc. der Oelsäure.	Schmelzpunct.	Proc. der Oelsäure.	Schmelzpunct.	Proc. der Oelsäure.	Schmelzpunct.
95	7°	60	41°	25	49,25°
90	17	55	42,5	20	50,25
85	26,5	50	44	15	51,5
80	31,5	45	45,75	10	53
75	35,5	40	46,75	5	54
70	37,5	35	48	1	55
65	39,5	30	48,5		

Säuren, die fast ganz mit Oelsäure übereinkommen.

1. *Moringasäure* von Walter. Findet sich im Behennussöl (S. unten). Farbloses oder gelbliches Oel von 0,908 spec. Gew. bei 12° 5. Gesteht bei 0° zur Krystallmasse. Riecht schwach, schmeckt fade. Röthet Lackmus. Färbt sich mit Vitriolöl blutroth und verkohlt beim Erhitzen. Hält 74,9 Proc. C, 11,8 H und 13,3 O, Walter's Formel $C^{30}H^{28}O^4$ (aber auch nahezu der der Oelsäure) entsprechend. Walter. (*Compt. rend.* 22, 1143; *Ann. Pharm.* 60, 271).

2. *Filixolinsäure.* Findet sich nach Luck in der Wurzel von *Aspidium filix mas.* Wird aus dem ätherischen Extract dieser Wurzel die Filixsäure nach VII, 1063, 2 geschieden, so erhält man dabei eine ätherische Lösung des Filixwurzelöls, aus der man die Oelsäure scheidet. Nach Gottlieb's Weise (VII, 1486) gereinigt bildet sie ein hellgelbes Oel, bei 8° nicht erstarrend, geruchlos, von schwachem Geschmack und stark sauer. Sie hält 75,06 Proc. C, 12,58 H und 12,36 O, ist also wie Oelsäure zusammengesetzt, auch liefert sie bei der trocknen Destillation die Producte der Oelsäure und ein Barytsalz 62,51 Proc. C, 9,96 H, 8,35 O und 19,18 BaO haltend. Luck gibt die Formel $C^{42}H^{41}O^5$ (*Jahrb. pr. Pharm.* 22, 153).

Elaïdinsäure.

$$C^{36}H^{34}O^4 = C^{36}H^{34},O^4.$$

Literatur, Geschichte und Bildung zugleich für Elaïdin.

Poutet. *J. Pharm.* 5, 337; 6, 77; *Ann. Chim. Phys.* 12, 58.
F. Boudet. *J. Chim. méd.* 8, 641; *Ann. Chim. Phys.* 50, 391; *J. Pharm.* 18, 469; *Ann. Pharm.* 4, 1; *Schw.* 66, 186.
Laurent. *Ann. Chim. Phys.* 65, 152; *J. pr. Chem.* 12, 411. — *Rev. scient.* 14, 569.
H. Meyer. *Ann. Pharm.* 35, 174.
Gottlieb. *Ann. Pharm.* 57, 52.

Poutet entdeckte das Vermögen des Olivenöls, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul zu erstarren, worauf Boudet und besonders Gottlieb diesen Vorgang genauer untersuchten und ersterer die Elaïdinsäure entdeckte. — Die Angabe von Pelouze u. Boudet, dass Cocusnussöl Elaïdin enthalte, und die von Boudet, dass Margarin in Elaïdin übergeführt werden könne, haben sich als irrig erwiesen.

Bildung. Die nicht trocknenden fetten Oele erstarren in Berührung mit Untersalpetersäure zu Elaïdin. Boudet. Unter den gleichen Umständen wird Oelsäure in Elaïdinsäure verwandelt, Pelouze u. Boudet, Meyer, ohne dass bei Anwendung reiner Oelsäure ein 2. Product aus ihr erzeugt wird. Gottlieb.

Olivenöl bildet mit $1/12$ einer Auflösung von 6 Th. Quecksilber in 7 Th. Salpetersäure von 1,35 spec. Gew. ein im Winter in 2, im Sommer in 8 Stunden erstarrendes Gemisch, während Mohnöl damit, bis auf wenig Niederschlag, flüssig bleibt. Poutet. Hierbei ist die Untersalpetersäure das allein Wirksame, von der schon sehr kleine Mengen zur Umwandlung genügen. Bringt man Olivenöl mit 200 Maass Stickoxydgas und 100 Maass Sauerstoff zusammen, so wird das Gasgemenge vollständig verschluckt, wodurch sich das Oel grün färbt und innerhalb 2 Stunden fast fest wird. Boudet. So verhält sich auch Oelsäure. Gottlieb.

Olivenöl gesteht mit $1/33$ Untersalpetersäure (die man in ihrem 3-fachen Gewicht Salpetersäure von 1,35 spec. Gew. gelöst anwendet) in 70 Minuten, mit $1/50$ in 78, mit $1/75$ in 84, mit $1/100$ in 130 Minuten und mit $1/200$ noch in $7^1/_4$ Stunden,

1/400 Untersalpetersäure macht das Oel nicht mehr gestehen. Hierbei zeigt das Product einerlei Eigenschaften, welche Menge Untersalpetersäure man auch anwandte. — Auch andere fette Oele (nicht aber die trocknenden Oele von Hanf, Lein, Wallnüssen, Mohn und Buchnüssen) werden durch Untersalpetersäure verdickt. 100 Th. der folgenden fetten Oele bei 17° mit einer Lösung von 3 Th. Untersalpetersäure in 9 Th. Salpetersäure versetzt, erstarren in folgenden Zeiträumen:

Acajounussöl	in	43	Minuten	zur	schwefelgelben	Masse,
Olivenöl	„	73	„	„	blaugrünen	„
Haselnussöl	„	103	„	„	blaugrünen	„
Süssmandelöl	„	160	„	„	schmutzigweissen	„
Bittermandelöl	„	160	„	„	dunkelgrünen	„
Rapsöl	„	2400	„	„	braungelben	„

Mit 1/4 oder mehr seines Gewichts an Untersalpetersäure braust Olivenöl auf, erhitzt sich, wird grün und schleimig, nicht fest, aber vermag, wenn es zur 5- bis 6-fachen Menge Olivenöl gesetzt wird, dieses in Elaïdin zu verwandeln. Boudet. — Schmelzt man Elaïdinsäure mit verdünnter Salpetersäure und Kupferspänen, so wird die bei Luftzutritt erzeugte salpetrige Säure von der flüssigen Elaïdinsäure aufgenommen, indem letztere zum farblosen, schweren, zähen Oel wird. Dieses Oel vermag, nachdem es durch Wasser von aller Salpetersäure befreit ist, 20 Maass Oelsäure in 8 bis 10 Tagen in Elaïdinsäure zu verwandeln. Gottlieb.

Das durch salpetersaures Quecksilberoxydul oder Untersalpetersäure aus Olivenöl erzeugte rohe Elaïdin entwickelt in der Kälte kein Gas, bei 100° ein dem angewandten Oel gleiches Maass Stickgas, bei mehrstündigem Erhitzen auch Kohlensäure. Boudet. Auch aus Oelsäure erzeugte rohe Elaïdinsäure, welche 20 bis 30 Maass Untersalpetersäure verschluckt hat, entwickelt beim Erhitzen nur kleine Mengen Stickgas, keine andern Gase, doch hält die Masse salpetersaures Ammoniak gebildet. Gleich nach ihrer Bildung mit Kalkhydrat erhitzt, lässt sie Ammoniak und wenig in Wasser unlösliches, neutrales, riechendes Oel übergehen. Gottlieb.

Bei Anwendung von Olivenöl oder von durch Luftzutritt veränderter Oelsäure zur Darstellung von Elaïdinsäure bleibt in der Mutterlauge ein rothes Oel, das sich in Alkalien mit rother Farbe löst und durch Säuren ausgeschieden wird. Meyer. Dieses wird aus reiner Oelsäure nicht erzeugt. Gottlieb. — Zusatz von Mohnöl verzögert die Bildung von Elaïdin aus Olivenöl, selbst noch bei 1 Proc. Mohnöl. Boudet. Mit Trockenfett vermischtes Mandelöl erstarrt nicht mehr mit salpetriger Säure. Schlippe (*Ann. Pharm.* 105, 19).

Darstellung. Man leitet salpetrige Säure 5 Minuten lang durch Oelsäure und erkältet, wo die Flüssigkeit nach 1/2 Stunde zur gelben, grossblättrigen Masse erstarrt. Diese wäscht man wiederholt mit kochendem Wasser und löst sie in ihrem Gewicht Weingeist; die in der Ruhe angeschossenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt. Meyer. Die durch Verseifen von Elaïdin und Zerlegen der Seife erhaltene Säure ist durch Umkrystallisiren aus Weingeist nicht rein zu erhalten. Meyer.

Eigenschaften. Schöne perlglänzende Blätter, der Borsäure oder Benzoesäure ähnlich, Boudet, Meyer, bis zu 2 Zoll lang und 1/2 Zoll breit, mit Winkeln von 112 und 68°. Laurent. Schmilzt bei 44°, Boudet, 44 bis 45°, Meyer, erstarrt bei 42°, Laurent, und dehnt sich dabei stark aus, Gottlieb, bei theilweisem Erstarren werden perlglänzende, durchscheinende Blätter erhalten. Laurent. Fast unverändert destillirbar. Boudet. Reagirt stark sauer.

			Laurent. Mittel. Früher.	Laurent. Mittel. Später.	Meyer. Mittel.	Gottlieb. Mittel.
36 C	216	76,59	75,00	76,48	76,51	76,50
34 H	34	12,06	12,27	12,07	12,25	12,18
4 O	32	11,35	12,73	11,45	11,24	11,32
$C^{36}H^{34}O^4$	282	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

So nach Laurent (*Rev. scient.* 14, 569) und Gottlieb. — Isomer mit Oelsäure. Gottlieb. Gerhardt (*Compt. rend.* 23, 1115). Frühere Formeln $C^{70}H^{68}O^8$, Laurent, $C^{72}H^{66}O^7$, Meyer.

Zersetzungen. 1. Bei der *trocknen Destillation* wird ein Theil unter Bildung von Kohlenwasserstoffen zerlegt. Meyer. Aus unreiner Elaïdinsäure erhielt Meyer auch Sebacylsäure, deren Auftreten bei der trocknen Destillation reiner Säure zweifelhaft blieb. Dabei wird keine Capryl- und Caprinsäure, wie bei trockner Destillation von Oelsäure erhalten. Gottlieb. — 2. Geschmolzene Elaïdinsäure verschluckt *Sauerstoff*. Einige Stunden bei 100° der Luft ausgesetzt, erstarrt sie nach dem Erkalten nur theilweis, so dass aus der erstarrten Masse sich Oel auspressen lässt. Wird sie 14 Tage bei 65° erhalten, so sinkt der Schmelzpunct allmählich, die Säure verdampft theilweis in Oeltröpfchen, wird ranzig, endlich zur gelblichen, schwerflüssigen Masse von Mohnölgeruch, die nicht mehr mit salpetriger Säure erstarrt und auf Glasplatten austrocknet. Sie hält jetzt 69,22 Proc. C, 10,58 H und 20,20 O, also auf 36 At. O, 33 At. H und 8 At. O. Gottlieb. — 3. Durch Schmelzen mit *Kalihydrat* wird Elaïdinsäure wie Oelsäure in Palmitinsäure und Essigsäure zerlegt. Varrentrapp. Meyer.

Verbindungen. Löst sich nicht in *Wasser*.

Die Säure treibt aus den *kohlensauren Alkalien* die Kohlensäure aus und bildet wasserhelle, sehr dicke Seifen. Boudet. Meyer.

Elaïdinsaures Ammoniak. — Löst sich in Wasser und Weingeist.

Kalisalz. — Leichte, glänzende Nadeln, die sich in Wasser und Weingeist lösen. Boudet.

Natronsalz. — A. *Einfach.* — Man kocht Elaïdinsäure mit Wasser und überschüssigem kohlensauren Natron, verdunstet und zieht den Rückstand mit Weingeist aus. Boudet. — Leichte, silberglänzende Blättchen, die sich leicht in warmem Wasser und Weingeist, weniger in warmem Aether lösen. Boudet. Meyer.

			Meyer. Mittel.
$C^{36}H^{33}O^3$	273	89,80	
NaO	31	10,20	10,41
$C^{36}H^{33}NaO^4$	304	100,00	100,00

B. *Zweifach.* — Die verdünnte, wässrige Lösung von A wird beim Stehen alkalisch und trübt sich durch Ausscheidung krystallischer Schuppen von 2-fach-saurem Salz. Boudet. Hält 5,17 Proc. NaO, erstarrt nach dem Schmelzen krystallisch. Laurent.

			Laurent.
$C^{72}H^{67}O^7$	555	94,71	
NaO	31	5,29	5,17
$C^{36}H^{33}NaO^4,C^{36}H^{34}O^4$	586	100,00	

Barytsalz. — Weisser Niederschlag, der 21,52 Proc. Baryt hält. Meyer.

			Meyer.
$C^{36}H^{33}O^3$	273	78,10	
BaO	76,5	21,90	21,52
$C^{36}H^{33}BaO^4$	349,5	100,00	

Das *Magnesiasalz* löst sich sehr wenig in Wasser und Weingeist. Boudet.

Bleisalz. — Die Säure verliert beim Erhitzen mit Bleioxyd 3,36 Proc. Wasser. Laurent (1 At. = 3,19 Proc.).

Weisser, voluminöser Niederschlag, der aus dem Natronsalz durch mit Essigsäure angesäuerten Bleizucker gefällt wird. Meyer. Löst sich etwas in Weingeist.

			Meyer. Mittel.
$C^{36}H^{33}O^3$	273	70,99	
PbO	112	29,01	29,04
$C^{36}H^{33}PbO^4$	385	100,00	

Silbersalz. — Wird durch Fällen des weingeistigen Natronsalzes mit Silbersalpeter als weisser, voluminöser Niederschlag erhalten, der sich im feuchten Zustande leichter, nach dem Trocknen schwierig in Wasser, Weingeist und Aether löst. Krystallisirt aus der Lösung in wässrigem Ammoniak in kleinen weissen Säulen. Meyer.

			Meyer. Mittel.	Gottlieb. Mittel.
36 C	216	55,51	55,34	55,34
33 H	33	8,49	8,65	8,51
3 O	24	6,16	6,13	6,46
AgO	116	29,84	29,88	29,69
$C^{36}H^{33}AgO^4$	389	100,00	100,00	100,00

Boudet fand 29,81 Proc. AgO.

Elaïdinsäure löst sich sehr leicht in *Weingeist*, in kochendem nach allen Verhältnissen, bei 36° löst 1 Th. Weingeist von 0,92 spec. Gew. 5 Th. Säure. Boudet. — Sie löst sich nach allen Verhältnissen, Boudet, weniger in *Aether*. Mayer. — Ein Gemenge von Elaïdinsäure und *Margarinsäure* nach gleichen Theilen erstarrt nach dem Schmelzen porcellanartig, durchscheinend, ein solches von 2 Th. Elaïdinsäure und 1 Th. Margarinsäure schmilzt bei 42° und erstarrt krystallisch wie reine Elaïdinsäure. Gottlieb.

Stearidinsäure.

$$C^{36}H^{34}O^{4} = C^{36}H^{34},O^{4}.$$

OUDEMANNS. *J. pr. Chem.* 89, 193.

Von OUDEMANNS nicht benannt.

Bildung. Beim Erhitzen von bromstearinsaurem Silberoxyd mit Wasser. $C^{36}BrH^{34}AgO^{4} = C^{36}H^{34}O^{4} + AgBr$.

Man kocht bromstearinsaures Silberoxyd mit Wasser mehrere Stunden, behandelt das sich ausscheidende Gemenge von Bromsilber und Stearidinsäure mit Weingeist, filtrirt vom Bromsilber ab und verdunstet die Lösung unter Zusatz von Wasser. Der schmalzartige Rückstand der Destillation unterworfen lässt farblose Stearidinsäure übergehen, während Bromstearidinsäure (aus beigemengtem bibromstearinsaurem Silberoxyd entstanden) zurückbleibt oder bei stärkerem Erhitzen sich zersetzt.

Eigenschaften. Amorphe Masse, den weichen Thierfetten ähnlich. Schmilzt bei 35°, riecht eigenthümlich schwach. Unverändert destillirbar.

	Bei 100°.		OUDEMANNS. Mittel.
36 C	216	76,60	76,16
34 H	34	12,06	11,99
4 O	32	11,34	11,85
$C^{36}H^{34}O^{4}$	282	100,00	100,00

Isomer mit Oelsäure und Elaïdinsäure.

Bildet mit den *Alkalien* Seifen, deren weingeistige Lösung die Metallsalze fällt. Löst sich leichter als Elaïdinsäure in *Weingeist* und wird daraus nicht in Krystallen erhalten.

Anhang zu Oelsäure und Nachtrag zu VI, 727.

Azelaïnsäure.

LAURENT. *Ann. Chim. Phys.* 66, 156.
WIRZ. *Ann. Pharm.* 104, 270.
ARPPE. *Ann. Pharm.* 115, 143; 120, 288; 124, 86.

Apelaïnsäure, BERZELIUS, *Azelsäure*, ARPPE.

Von LAURENT entdeckt, von ARPPE rein dargestellt. BROMEIS (*Ann. Pharm.* 35, 103) bezweifelte die Eigenthümlichkeit der Säure. Die VI, 727 beschriebene Lepargylsäure ist als unreine Azelaïnsäure zu betrachten. ARPPE.

Bildung. Bei der Oxydation von Oelsäure mit Salpetersäure neben anderen Säuren (VII, 1489). LAURENT.

Wird sparsam aus Oelsäure, reichlicher aus Mandelöl, in grösster Menge aus Ricinölsäure, nicht aber aus Wallrath, Bienenwachs oder Stearinsäure erhalten. ARPPE. — Aus den fetten Säuren des Cocosnussöls und aus chinesischem Wachs, insofern diese Materialien zur Darstellung von Lepargylsäure dienten.

Darstellung. 1. Man oxydirt Oelsäure mit Salpetersäure nach V, 507 und scheidet das beim Erkalten anschiessende Gemenge von Korksäure und Azelaïnsäure nach VI, 563 durch Behandeln mit Aether, der die Azelaïnsäure, aber zugleich mit einem Theil der Korksäure aufnimmt. Der beim Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand wird mit so viel kaltem Aether übergossen, dass er sich nur zur Hälfte löst, worauf man auch die aus dieser Lösung zuerst sich absetzende Hälfte der Säure beseitigt und nur die gelöst bleibende Hälfte als rein betrachtet. LAURENT.

2. Man erhitzt in einer geräumigen Retorte 1 bis 2 Pfd. Ricinusöl mit etwas Salpetersäure von 1,25 spec. Gew., fügt, wenn das anfangs eintretende Schäumen nachgelassen hat, mehr Säure hinzu, bis auf 1 Th. Oel 2 Th. verbraucht sind, kocht einen Tag lang, trennt die saure Lösung zur weiteren Behandlung vom Oel und kocht letzteres mit frischer Säure. So wird ein önanthylsäurehaltiges Destillat und eine saure Lösung mit aufschwimmendem Oel erhalten, welches Oel man mittelst des Scheidetrichters absondert.

a. Man kocht das abgehobene Oel, sowie das, welches später noch abgeschieden wird, mit Wasser aus, wobei Azelaïnsäure vom Wasser aufgenommen, Oenanthylsäure mit den Wasserdämpfen verflüchtigt wird.

b. Man engt die saure Lösung, um die Salpetersäure auszutreiben, unter öfterem Zusatz von Wasser ein, bis sie fast ganz zur weissen körnigen Masse erstarrt ist, und beseitigt dabei sich abscheidendes Oel. Die körnige Masse, auf dem Trichter mit kaltem Wasser gewaschen, wird dadurch in einen leichter löslichen Theil, besonders Oxalsäure haltend, und in ein schwerer lösliches Säuregemisch geschieden, das man zur besseren Entfernung von Oxalsäure und Oel ein Mal aus warmem Wasser umkrystallisirt. Man wäscht diese Krystalle mit kaltem Wasser, trocknet, schmelzt und zerreibt die wieder erstarrte Masse, der durch nochmaliges Waschen mit Wasser die leicht löslichen Säuren nunmehr vollständig entzogen werden. Der ungelöste, wieder getrocknete, geschmolzene und feinzerriebene Theil wird durch wiederholtes Behandeln mit Aether, von dem man zur Zeit auf 1 Maass Säuregemisch 2 Maass anwendet, in sich auflösende Azelaïnsäure und ungelöst bleibende Korksäure geschieden. Man destillirt den Aether ab, löst die als Oel zurückbleibende Azelaïnsäure in kochendem Wasser und sammelt die anschiessenden Krystalle vor dem völligen Erkalten der Mutterlauge. Später scheiden sich aus letzterer auch Körner, die aus einem Gemenge von Korksäure und Azelaïnsäure bestehen und denen Aether die letztere Säure entzieht. So hält die Azelaïnsäure noch Oel beigemengt, das man durch wiederholtes Behandeln mit zur völligen Lösung ungenügenden Mengen Aether, Auflösen der aufgenommenen Säure in Wasser und Abfiltriren der ausgeschiedenen Oeltropfen beseitigt. Die Säure ist erst dann als rein zu betrachten, wenn sie ihren Schmelzpunct nicht mehr verändert, und wenn ihre Lösung in warmem Wasser sich beim Erkalten nicht mehr trübt. ARPPE.

Eigenschaften. Grosse, blendend weisse, perlglänzende Blätter, oder abgeplattete Nadeln, durchsichtig, wasserhell und glasglänzend. Die Flächen häufig gekrümmt. Deutlich spaltbar nach 2 auf einander senkrechten Richtungen. Aus der verdünnten wässrigen Lösung scheiden sich beim Erkalten Blätter, unter dem Mikroskop in 3 Formen auftretend: a. als sehr schiefe, rhombische Tafeln mit spitzen Winkeln von etwa 22°; — b. als anscheinend quadratische Tafeln; — c. als abgeplattete dünne Säulen, an den Enden von Flächen zugespitzt, die unter einem Winkel von 127° zusammenstossen und mit den Säulenflächen 117° bilden. Der Winkel von 127° ist oft durch eine Fläche ersetzt. — Schmilzt bei 106°, erstarrt beim Erkalten zur blättrigen Krystallmasse. Flüchtig, der Dampf wirkt reizend und erstickend. Schmeckt schwach, reagirt deutlich sauer. ARPPE. LAURENT erhielt die Azelaïnsäure als leichtschmelzbare, nach dem Schmelzen matte Masse, WIRZ erhielt feine weisse Körner von 98° Schmelzpunct.

			LAURENT.	WIRZ.	ARPPE.
18 C	108	57,45	54,91	55,9	57,51
16 H	16	8,51	8,11	8,2	8,67
8 O	64	34,04	36,98	35,9	33,82
$C^{18}H^{16}O^{8}$	188	100,00	100,00	100,0	100,00

LAURENT gab die Formel $C^{20}H^{18}O^{10}$, aber bezweifelte bereits die Reinheit seiner Säure.

Destillirt in der Retorte nur zum Theil unzersetzt über, der grösste Theil wird zur braunen humusartigen Substanz, ausserdem wird etwas Oel gebildet. — *Brennt* mit leuchtender Flamme. ARPPE.

Verbindungen. Löst sich in 700 Th. *Wasser* von 15°, leicht in heissem Wasser, daraus krystallisirend. Beim Erhitzen mit zur Lösung ungenügendem Wasser schmilzt das Ungelöste zum Oel. ARPPE.

Die Säure ist *zweibasisch* und bildet besonders halbsaure Salze, $C^{18}M^{2}H^{14}O^{8}$. Sie treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus. Die Salze der Alkalien und der alkalischen Erden sind löslich, am wenigsten das Kalksalz, die der schweren Metalloxyde unlöslich. Aus den mässig verdünnten wässrigen Lösungen der Salze fällt salzsaurer Baryt keinen, salzsaurer Kalk reichlichen Niederschlag oder scheidet bei grösserer Verdünnung Krystalle aus, salzsaures Eisenoxyd fällt ziegelfarbenen, Kupfervitriol blaugrünen Niederschlag. — Die Salze werden von verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure unter Ausscheidung von krystallischer Azelaïnsäure zersetzt. — Das halbsaure *Ammoniaksalz* wird nicht in fester Form erhalten. ARPPE.

Kalisalz. — *Halbsaures.* — Krystallisirt aus der syrupsdicken Lösung in feinen, weichen Nadeln, $C^{18}K^{2}H^{14}O^{8}$ + 4 Aq., die verwittern und bei 100° wasserfrei werden. ARPPE.

Natronsalz. — Das *halbsaure* Salz, $C^{18}Na^{2}H^{14}O^{8}$ + 2 Aq bildet grosse, durchsichtige, glasglänzende Blätter; bei unvollständigem Neutralisiren der Säure werden Körner eines $^{2}/_{3}$-sauren Salzes, $C^{18}Na^{2}H^{14}O^{8},C^{18}NaH^{15}O^{8}$ erhalten. ARPPE.

Azelaïnsaurer Baryt. — A. *Halb* und *Zwei-Drittel.* — Aus der warmen wässrigen Säure scheiden sich beim Neutralisiren mit warmem Barytwasser reichliche Körner eines $^{2}/_{3}$-sauren Salzes

($C^{18}Ba^2H^{14}O^8,C^{18}BaH^{15}O^8$), die aus Wasser in durchsichtigen Krystallen anschiessen und beim Waschen mit heissem Wasser halbsaures Salz zurücklassen. ARPPE.

B. *Einfach.* — Wird durch Kochen der wässrigen Säure mit kohlensaurem Baryt als schweres Pulver erhalten.

Azelaïnsaurer Strontian. — *Halb.* — Der 4-fach-gewässerte ist ein schweres Pulver, das sich aus der leicht erfolgenden Lösung in warmem Wasser beim Erkalten nicht wieder abscheidet. Beim Einengen werden dünne Krystallkrusten und ein leichtes Krystallpulver erhalten, bei freiwilligem Verdunsten schiessen weisse, 2-fach-gewässerte Körner an. ARPPE.

Magnesiasalz. — Das 6-fach-gewässerte halbsaure Salz verwittert durch Verlust von 4 At. Wasser. Es ist dem Strontiansalz ähnlich und löst sich in fast gleicher Menge in kaltem und warmem Wasser; aus der Lösung werden im Vacuum ein feines Krystallmehl, in der Wärme Krystallkrusten erhalten. ARPPE.

Thonerdesalz. — $C^{18}H^{16}O^8,Al^2O^3$. Man zersetzt das Ammoniaksalz mit Alaunlösung. — Amorphes Pulver, unlöslich in Wasser und wässriger Azelaïnsäure. ARPPE.

Manganoxydulsalz. — *Halb.* — Wasserfreies, röthliches, schwer lösliches Krystallpulver. ARPPE.

Zinkoxydsalz. — *Halb.* — Weisses, unlösliches Pulver, das in der Wärme schmilzt und sich aufbläht. Wasserfrei. — Das *halbsaure Bleisalz*, $C^{18}Pb^2H^{14}O^8$ ist ein weisses Pulver. ARPPE.

Eisenoxydsalz. — Ziegelfarbiges Pulver, das nach starkem Trocknen 27,19 Proc. Eisenoxyd hält. Also vielleicht $C^{18}H^{16}O^8,\dot{F}e^2O^3,3HO$ (Rechn. 27,15 Proc. Fe^2O^3). ARPPE.

Nickeloxydulsalz. — Verdunstet man die Lösung von Nickeloxydulhydrat in der Säure und zieht aus dem Rückstande die überschüssige Säure mit Weingeist aus, so bleibt ein apfelgrünes, krystallisches Pulver. ARPPE.

Kupferoxydsalz. — *Halb.* — Wasserfrei, blaugrün. Unlöslich in Wasser. ARPPE.

Azelaïnsaures Silberoxyd. — Aus dem Ammoniaksalz fällt salpetersaures Silberoxyd feines weisses Pulver, das sich beim Waschen und Trocknen nicht schwärzt. Krystallisirt aus der Lösung in warmer verdünnter Salpetersäure in kleinen Körnern. ARPPE.

			ARPPE. Mittel.
18 C	108	26,86	27,31
14 H	14	3,48	3,51
8 O	64	15,93	15,52
2 Ag	216	53,78	53,66
$C^{18}Ag^2H^{14}O^8$	402	100,00	100,00

Azelaïnsäure löst sich leicht in *Aether* und noch leichter in *Weingeist.* ARPPE.

Gepaarte Verbindungen des Stammkerns $C^{36}H^{34}$.

Oelsäureformester.

$$C^{38}H^{36}O^{4} = C^{2}H^{3}O,C^{36}H^{33}O^{3}.$$

Wird wie Oelsäurevinester erhalten und gleicht diesem. Spec. Gew. 0,879 bei 18°. Bildet mit salpetersaurem Quecksilberoxydul Elaïdinformester. LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* 65, 299).

Elaïdinformester.

$$C^{38}H^{36}O^{4} = C^{2}H^{3}O,C^{36}H^{33}O^{3}.$$

A. LAURENT. *Ann. Chim. Phys.* 65, 294.

Elaïdate de méthylène.

Wird aus Holzgeist, Vitriolöl und Elaïdinsäure oder elaïdinsaurem Natron erhalten und durch Waschen mit Kalilauge, Trocknen über Chlorcalcium und Destilliren gereinigt. — Salpetersaures Quecksilberoxydul verwandelt Oelsäureformester in Elaïdinformester.

Ohne Zersetzung flüchtiges, farbloses, dünnes Oel von 0,872 spec. Gew. bei 18°. — Verbrennt mit weisser, kaum russender Flamme. Wird nicht durch kochendes wässriges, aber rasch durch kochendes weingeistiges Kali zersetzt.

			LAURENT.
38 C	228	77,02	75,44
36 H	36	12,16	12,40
4 O	32	10,82	12,16
$C^{2}H^{3}O,C^{36}H^{33}O^{3}$	296	100,00	100,00

Oelsäurevinester.

$$C^{40}H^{38}O^{4} = C^{4}H^{5}O,C^{36}H^{33}O^{3}.$$

LAURENT. *Ann. Chim. Phys.* 65, 298.
H. MEYER. *Ann. Pharm.* 35, 188.
VARRENTRAPP. *Ann. Pharm.* 35, 206.
BROMEIS. *Ann. Pharm.* 42, 62.
BERTHELOT. *Chimie organique* 2, 83; *N. Ann. Chim. Phys.* 41, 245.

Oel-Naphta. Éther oléique.

Bildung u. Darstellung. 1. Man erhitzt 1 Th. Oelsäure mit ½ Th. Vitriolöl und 2 Th. Weingeist einige Stunden, wäscht die Oelschicht nacheinander mit heissem Wasser und heisser, schwacher Kalilauge, entwässert und destillirt sie. LAURENT. — 2. Man leitet Salzsäuregas in die Lösung von 1 Maass Oelsäure in 3 Maass Weingeist, wo sich nach einigen Minuten, und bevor die Mischung mit Salzsäuregas gesättigt ist, der Ester abscheidet. Er wird abgehoben, von beigemengter Oelsäure durch Schütteln mit wässrigem Weingeist, von aufgenommenem Weingeist durch Schütteln mit Wasser befreit und getrocknet. VARRENTRAPP. — 3. Weingeistige Salzsäure zerlegt Trioleïn fast ganz zu Glycerin und Oelsäurevinester, dem kleine Mengen Oleïn beigemengt bleiben. BERTHELOT.

Eigenschaften. Farbloses, dünnes Oel von 0,871 spec. Gew. bei 18°. LAURENT. Nach LAURENT unzersetzt destillirbar, zerfällt dabei nach VARRENTRAPP (und BROMEIS) unter Bildung von Weingeist und Kohlenwasserstoffen und Abscheidung von Kohle. — Fast ohne Geruch und Geschmack. BROMEIS. Neutral.

			VARRENTRAPP. Mittel.	BROMEIS. Mittel.
40 C	240	77,42	76,50	74,17
38 H	38	12,26	11,94	11,75
4 O	32	16,32	11,56	14,08
$C^4H^5O, C^{36}H^{33}O^3$	310	100,00	100,00	100,00

Ueber BROMEIS' Oelsäure vergl. VII, 1485.

Zersetzungen. 1. Verschluckt in Berührung mit *Sauerstoff* im Dunkeln in $2^1/_2$ Monat 1 Proc. davon, etwas mehr in Berührung mit Messingfeile. BERTHELOT. — 2. *Verbrennt* mit weisser, kaum russender Flamme. LAURENT. — 3. *Wasser* zerlegt den Vinester in 102 Stunden bei 100° theilweis, bei Zusatz von 1 Maass Essigsäure und 2 bis 3 Maass Wasser findet bei 100° in 106 Stunden starke Zersetzung statt, ohne dass Essigvinester erzeugt wird. BERTHELOT. — 4. Wird in Berührung mit *salpetersaurem Quecksilberoxydul* in Elaïdinvinester verwandelt, ohne sich äusserlich zu verändern. LAURENT. — 5. Ist nicht durch kochendes wässriges, aber durch weingeistiges *Kali* zerlegbar. LAURENT. — 6. Bei 200 Stunden fortgesetztem Erhitzen mit *Salzsäure* und viel überschüssigem *Glycerin* auf 100° wird er in Oleïn verwandelt. Auch beim Erhitzen mit Glycerin allein werden Spuren Oleïn erhalten. BERTHELOT.

Löst sich schwierig in *Weingeist*, nach allen Verhältnissen in *Aether*.

Elaïdinvinester.

$$C^{40}H^{38}O^4 = C^4H^5O, C^{36}H^{33}O^3.$$

LAURENT. *Ann. Chim. Phys.* 65, 294.
H. MEYER. *Ann. Pharm.* 35, 184.

Éther elaïdique. Elaïdinnaphtha.

Man erhitzt 2 Th. Elaïdinsäure mit 1 Th. Vitriolöl und 4 Th. Weingeist einige Stunden, LAURENT, oder leitet in weingeistige Elaïdinsäure Salzsäuregas, bis sich der Ester ausgeschieden hat. Reinigung durch Waschen mit Wasser und verdünnter Kalilauge, LAURENT, oder durch aufeinanderfolgendes Schütteln mit Wasser, Weingeist und nochmals mit Wasser, um den aufgenommenen Weingeist zu entziehen. MEYER. — Oelsäurevinester wird durch salpetersaures Quecksilberoxydul in Elaïdinvinester verwandelt. LAURENT.

Farbloses, dünnes Oel, in der Kälte geruchlos, beim Erwärmen von schwachem Geruch. Spec. Gew. 0,868 bei 18°. LAURENT. Kocht nach LAURENT etwas über 370° ohne Zersetzung, wird nach MEYER beim Destilliren zersetzt.

			Laurent. Destillirt.	Meyer. Im Vacuum.
40 C	240	77,42	76,02	77,50
38 H	38	12,25	12,33	12,12
4 O	32	10,33	11,65	10,38
$C^4H^5O,C^{36}H^{33}O^3$	310	100,00	100,00	100,00

Verbrennt nach Art eines fetten Oels mit weisser, kaum russender Flamme. — Wird durch wässriges *Kali* selbst in der Hitze nicht zersetzt, dagegen rasch und vollständig durch kochendes weingeistiges Kali. Laurent.

Löst sich nicht in *Wasser*. — Löst sich in *Vitriolöl*. Laurent. — Löst sich leicht in absolutem *Weingeist*, Meyer, in etwa 8 Th. gewöhnlichem Weingeist, nach allen Verhältnissen in *Aether*. Laurent.

Monoleïn.

$$C^{42}H^{40}O^8 = C^6H^7O^5,C^{36}H^{33}O^3.$$

Berthelot. *Chim. organ.* 2, 79; *N. Ann. Chim. Phys.* 41, 243.

Man erhitzt im zugeschmolzenen und vorher mit Kohlensäure gefüllten Rohr ein Gemenge von Oelsäure und überschüssigem Glycerin 114 Stunden auf 100°, oder besser 18 Stunden auf 200°. Die nach dem Erkalten ausgesonderte obere Schicht hält das gebildete Oleïn nebst der überschüssigen Oelsäure; man vermischt sie mit wenig Wasser, dann mit Aether und gelöschtem Kalk, schüttelt, fügt nach einigen Minuten mehr Aether und Thierkohle zu, schüttelt wieder und decanthirt die in der Ruhe wieder gebildete Aetherschicht, die Oleïn mit wenig ölsaurem Kalk enthält. Der Rückstand wird noch einige Male mit Aether ausgezogen, worauf man sämmtliche ätherische Auszüge im Vacuum einengt, von dem dabei niederfallenden ölsauren Kalk abfiltrirt und weiter im trocknen Kohlensäurestrom verdunstet. Der letzte Rest Aether wird durch gelindes Erwärmen entfernt.

Neutrales, gelbliches Oel von 0,947 spec. Gew. bei 21°. Geruchlos und fast geschmacklos. Erstarrt zwischen 15 und 20° langsam zur weichen, mit Krystallkörnern untermengten Masse; wird bei raschem Erkälten auf 0° fest, schmilzt dann schon unter 10° wieder, aber erstarrt, wenn es lange bei dieser Temperatur erhalten wird. Im Vacuum unzersetzt destillirbar.

			Berthelot. Mittel.
42 C	252	70,8	71,4
40 H	40	11,3	11,5
8 O	64	17,9	17,1
$C^6H^7O^5,C^{36}H^{33}O^3$	356	100,0	100,0

Wird bei Luftzutritt innerhalb einiger Wochen sauer. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit unangenehmem Geruch, verbrennt und lässt Kohle. — Wird durch feuchtes Bleioxyd bei 100° sehr langsam verseift, durch weingeistige Essigsäure bei 100° in 107 Stunden nicht zerlegt.

Dioleïn.

$$C^{78}H^{74}O^{12} = C^{6}H^{8}O^{6},2C^{36}H^{33}O^{3}.$$

BERTHELOT. *Chim. organ.* 2, 81; *N. Ann. Chim. Phys.* 41, 250.

Man erhitzt entweder Monoleïn mit seinem 5- bis 6-fachen Gewicht Oelsäure einige Stunden auf 280°, oder Trioleïn mit Glycerin 22 Stunden auf 200°.

Neutrales Oel von 0,921 spec. Gew. bei 21°, das bei 10 bis 15° zu krystallisiren beginnt.

			BERTHELOT. Mittel.
78 C	468	73,35	73,5
74 H	74	11,59	11,8
12 O	96	15,06	14,7
$C^{6}H^{8}O^{6},2C^{36}H^{33}O^{3}$	638	100,00	100,0

Trioleïn.

$$C^{114}H^{104}O^{12} = C^{6}H^{5}O^{3},3C^{36}H^{33}O^{3}.$$

BERTHELOT. *Chim. organ.* 2, 81; *N. Ann. Chim. Phys.* 41, 251.

Für Oelfett:

BRANDIS. *Comment. de ol. unguin. nat.* Gott. 1785.
DEHNE. *Crell. chem. J.* 3, 32.
SCHEELE. *Opusc.* 2, 175.
CHEVREUL. *Recherches* 185 u. 244.
BRACONNOT. *Ann. Chim.* 93, 225.
SAUSSURE. *Ann. Chim. Phys.* 13, 338; *Schw.* 28, 389; *N. Tr.* 5, 2, 112.
URE. *Kastn. Arch.* 1, 385; *Schw.* 39, 335; *Repert.* 16, 349.
LIEBIG u. PELOUZE. *Ann. Pharm.* 19, 268.

Bildet in nicht völlig reinem Zustande das *schmierige fette Oel*, *Huile grasse non siccative*, BRACONNOT's *Huile absolu*, CHEVREUL's *Elaïne*, später *Oléine*, sowie das *Oelfett* der Ed. 3 dieses Handbuchs. Dieses ist, wie BERTHELOT zeigte, nach Absonderung alles Fremdartigen einerlei mit Trioleïn.

Vorkommen. Bildet den Hauptbestandtheil der schmierigen fetten Oele, findet sich in kleinerer Menge in den festen Fetten. Vergl. unten.

Darstellung. A. *Aus Oelsäure und Glycerin.* Man erhitzt Glycerin mit gleichviel Oelsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 200°, mischt die gebildete Fettschicht mit ihrem 15- oder 20-fachen Gewichte Oelsäure und erhitzt aufs Neue 4 Stunden auf 240°. Das mit Hülfe

von Kalk, Aether und Thierkohle (etwa nach VII, 1276) ausgezogene Trioleïn fällt man aus seiner ätherischen Lösung durch Zusatz von 8 bis 10 Maass Weingeist, sammelt es auf dem Filter und trocknet im Vacuum. BERTHELOT.

B. *Aus fetten Oelen.* 1. Man erkältet ein schmieriges Pflanzenöl bis auf — 5°, wo der Talg gesteht, und presst das Oel aus, dieses lässt bei — 10° noch etwas Talg fallen. BRACONNOT. — 2. Man löst Schmalz oder Talg in kochendem absoluten Weingeist und erkältet, wo nur wenig Talg mit allem Oelfett gelöst bleibt. Diese Lösung wird mit Wasser, welches oft Riech- oder Farbstoffe aufnimmt, destillirt, das zurückbleibende Oelfett, wiederholt mit Wasser gewaschen, setzt in der Kälte noch Talg ab. CHEVREUL. — 3. Wird Olivenöl 24 Stunden mit kalter Natronlauge hingestellt, so bleibt das Trioleïn allein unverseift übrig. KERWYCK (*Berth. Chim. organ.* 2, 82).

Das nach 1 oder 2 dargestellte Product (welches noch Margarin beigemengt hält, SAUSSURE, PELOUZE u. BOUDET) ist im Nachstehenden als Oelfett bezeichnet.

Eigenschaften. Neutrales Oel, das auch unter 10° flüssig bleibt, unzersetzt flüchtig im Vacuum und theilweis bei gewöhnlichem Luftdruck. BERTHELOT.

			BERTHELOT. Mittel.
114 C	684	77,37	77,4
104 H	104	11,76	11,8
12 O	96	10,87	10,8
$C^6H^5O^3,3C^{36}H^{33}O^3$	884	100,00	100,0

Das Oelfett ist farblos, gelb oder braungelb, von etwas geringerem spec. Gew. als das Trockenfett; 0,915 aus Olivenöl, SAUSSURE; 0,913 bis 0,916, aus Gänseschmalz 0,929 bei 15°. CHEVREUL. Spec. Gew. des natürlichen Trioleïns 0,914. BERTHELOT. Ausdehnung beim Erhitzen vergl. KOPP (*Ann. Pharm.* 93, 161). — Das aus Mandelöl dargestellte Oelfett gefriert in der stärksten Kälte nicht, das aus Olivenöl noch nicht bei — 10°, BRACONNOT, nach SAUSSURE schon bei — 4°, das aus Menschenschmalz erst unter — 4°, aus Schweineschmalz bei + 7°, CHEVREUL, bei + 9°. SAUSSURE. In fester Gestalt butterartig oder in Nadeln anschiessend. Im Vacuum unzersetzt, CHEVREUL, über freiem Feuer theilweis unzersetzt, BERTHELOT, destillirbar. Auch nach dem Erhitzen auf 216° wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht fest. BERTHELOT. Geruchlos, schmeckt milde, neutral. Hält aus Menschenfett dargestellt 77,5 Proc. C, 11,5 H und 11,0 O, aus Schweineschmalz 77,9 Proc. C, 11,4 H und 10,7 O, aus Hammeltalg 78,2 Proc. C, 11,1 H und 10,7 O. CHEVREUL. Vergl. SAUSSURE (*Ann. Chim. Phys.* 13, 338), URE (*Schw.* 39, 335). Vergl. auch IV, 201.

Zersetzungen. Vergl. IV, 204. 1. Trioleïn wird an der *Luft* sauer BERTHELOT. Im Dunkeln verschluckt es in 2½ Monaten 6 Proc. Sauerstoff; am Lichte in Berührung mit Bleioxyd oder Messingfeile, 8 Proc. BERTHELOT. Oelfett wird an der Luft ranzig, in dünnen Lagen dickflüssiger, nicht trocken. — Wird durch *Ozon* nicht merklich verändert, aber verschluckt bei Gegenwart von wässrigem reinen oder kohlensauren Alkali rasch und anhaltend Ozon, verdickt sich zum Seifenleim und entwickelt Geruch nach Oenanthol. Beim Destilliren mit Wasser lässt das Product milchig trübes Destillat von Oenanthol- und starkem Acrolgeruch übergehen, das aus salpetersaurem

Silberoxyd etwas Metall reducirt, beim Destilliren mit Phosphorsäure werden noch Ameisensäure und Metacetsäure erhalten, während Palmitinsäure und Oelsäure im Rückstande bleiben. GORUP-BESANEZ (*Ann. Pharm.* 125, 213). — 2. Feuchtes *Brom* und *Chlor* verwandeln Oelfett in dickflüssige Producte, welche auf 76 At. Kohle 4 At. Brom oder Chlor halten. — Jod wirkt nicht verändernd. LEFORT (*Comp. rend.* 37, 29). — 3. Das Oelfett wird durch *Alkalien* leichter verseift als Talg und Trockenfett. Vergl. VII, 1509, 3. Beim Erhitzen mit Bleioxyd und Wasser bildet es unter Ausscheidung von Glycerin ein consistenteres Pflaster als das Trockenfett. — Die Zerlegung in Oelsäure und Glycerin bewirken (beim Trioleïn und Oelfett): Wasser von 220°, doch bleibt nach 6 Stunden ein Theil des Fetts unverändert, feuchtes Bleioxyd bei 100° langsam und schwierig; rauchende Salzsäure bei 96-stündigem Erhitzen auf 100° unvollständig. Weingeistige Salzsäure zerlegt das Trioleïn fast ganz in Glycerin und Oelsäurevinester, weingeistige Essigsäure wirkt bei 100° nicht ein. BERTHELOT. — 4. Mit *salpetersaurem Quecksilberoxydul*, POUTET, salpetriger Säure, BOUDET, erstarrt Oelfett zu Elaïdin. Zersetz. mit Vitriolöl vergl. unten.

Trioleïn löst sich sehr wenig in *Weingeist*, reichlich in *Aether*. BERTHELOT.

Anhang zu Trioleïn.

1. Zersetzung des Olivenöls durch Vitriolöl.

FREMY. *Ann. Chim. Phys.* 65, 121; *Ann. Pharm.* 19, 296; 20, 50.

Vermischt man 2 Th. erkältetes Olivenöl allmählich mit 1 Th. *Vitriolöl*, so dass keine Erhitzung eintritt, so wird das schwach gefärbte Gemisch nach einigen Minuten dickflüssig und klebrig, ohne dass schweflige Säure frei wird. Lässt man 24 Stunden stehen, so zerfallen die zuerst entstandenen Verbindungen weiter, so dass die Mischung jetzt Margarinschwefelsäure, Oleïnschwefelsäure und Glycerinschwefelsäure hält. Man verdünnt nach dem angegebenen Zeitraum mit Wasser, wo sich ein öliges Gemenge von Margarin- und Oleïnschwefelsäure erhebt, während im Wasser Schwefelsäure und Glycerinschwefelsäure gelöst bleiben.

Das ölige Gemenge von *Margarin-* und *Oleïnschwefelsäure*, das nicht in seine Bestandtheile zerlegt werden kann, löst sich in Weingeist und in reinem, nicht in schwefelsäurehaltigem Wasser. Seine wässrige Lösung schmeckt ölig, dann bitter. Es bildet mit den Alkalien und Ammoniak in Wasser und Weingeist lösliche, mit den übrigen Basen unlösliche Salze. Wird es mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt, so scheidet sich ein Gemenge von Metamargarin- und Metaoleïnsäure aus, nach deren Entfernung das auf 100° erhitzte Filtrat noch Hydromargaritin- und Hydroleïnsäure absetzt. Endlich kann durch Erhitzen des unmittelbar vorher in Wasser gelösten Gemenges Hydromargarinsäure erhalten werden, welche sich dann durch Vereinigung von Metamargarin- und Hydromargaritinsäure bildet.

a. *Oleïnschwefelsäure*. Durch Vermischen von Oelsäure (Metaoleïnsäure oder Hydroleïnsäure) mit Vitriolöl entsteht eine in Wasser lösliche, in verdünnter Schwefelsäure unlösliche Verbindung, deren wässrige Lösung sich langsam in der Kälte, sogleich beim Kochen zersetzt, wobei die angewandten Oelsäuren frei werden. Diese gepaarten Schwefelsäuren bilden mit den Alkalien lösliche,

mit den übrigen Basen unlösliche Salze. Die Barytverbindung der Metaoleïnschwefelsäure hält auf 1 At. Schwefelsäure 2 At. Metaoleïnsäure.

b. *Margarinschwefelsäure.* Margarinsäure wird aus ihrer Lösung in Vitriolöl durch Wasser unverändert gefällt, aber bildet dann eine in Wasser lösliche Verbindung, wenn man sie zugleich mit Oelsäure in Vitriolöl löst.

c. *Metamargarinsäure.* Das (nach VII, 1510) durch kaltes Wasser erzeugte Gemisch von Metamargarin- und Metaoleïnsäure lässt in der Presse die meiste Metaoleïnsäure abfliessen. Der feste Rückstand, mit erwärmtem Weingeist von 36° behandelt, gibt an diesen besonders Metamargarinsäure ab, während sich wenig Metaoleïnsäure löst. Man lässt die Metamargarinsäure aus der weingeistigen Lösung anschiessen und reinigt sie durch Umkrystallisiren. Sie wird auch durch trockne Destillation von Hydromargarinsäure erhalten. — Warzen, seltener glimmerglänzende Blättchen von 50° Erstarrungspunkt, zur fast durchsichtigen Masse aus weichen verwachsenen Nadeln erstarrend. Hält im Mittel 74,07 Proc. C, 12,62 H, 13,21 O, aus Hydromargarinsäure erhalten 75,00 Proc. C, 12,53 H; im Bleisalz 59,09 C, 9,94 H, 23,81 PbO; im Silbersalz 55,34 C, 9,54 H und 28,53 AgO. Ihre übrigen Salze verhalten sich wie die der Palmitinsäure, wie diese bildet sie saure Salze. Ist nach FREMY $C^{35}H^{35}O^{4,5}$ und verliert bei der Vereinigung mit Bleioxyd oder andern Basen 1½ At. Wasser. Vergl. GERHARDT (*Traité* 2, 837).

d. *Metaoleïnsäure.* Die von der Metamargarinsäure abgepresste Säure wird durch wiederholtes Auskochen mit Weingeist, endlich durch Erkälten von der Metamargarinsäure befreit. — Gelbliches Oel mit 74,77 Proc. C, 11,90 H, das beim Destilliren gleich der Hydroleïnsäure zerfällt in Kohlensäure, die sich während des ganzen Processes entwickelt, in wenig Wasser und ein darauf folgendes Gemisch von Prone oder Oleen (V, 810), Gone oder Elaën (VI, 721) und wenig brenzliches Oel. Es löst sich nicht in Wasser, wenig in Weingeist und sehr leicht in Aether, bildet leicht veränderliche und meistens saure Salze, von denen nur die der Alkalien sich in Wasser lösen. Das Silbersalz hält 60,10 Proc. C, 2,7 H und 24,73 AgO. Der Säure gibt FREMY die Formel $C^{35}H^{32}O^{4,5}$, dem Silbersalz $C^{35}H^{31}AgO^{4,5} + ½$ Aq.

e. *Hydromargaritinsäure.* Sie scheidet sich zugleich mit der Hydroleïnsäure aus, wenn man die kalte wässrige Lösung, aus der sich beim Stehen alle Metamargarinsäure und Metaoleïnsäure geschieden, zum Sieden erhitzt. Man reibt das erstarrte Gemisch wiederholt mit Weingeist von 36° zusammen, der die Hydroleïnsäure löst und die wenig lösliche Hydromargaritinsäure zurücklässt, und lässt letztere aus heissem Weingeist krystallisiren. Sie schiesst in harten rhombischen Säulen von 68° Schmelzpunkt an, die sich nicht in Wasser, schwierig in Weingeist und leicht in Aether lösen. Sie wird bei der trocknen Destillation in Wasser und Metamargarinsäure zerlegt. Die schwierig krystallisirbaren Salze zeigen das Verhalten der metaoleïnsauren. Die Säure hält 71,0 Proc. C, 12,26 H, das Silbersalz 52,66 C, 8,84 H und 27,59 AgO. Hiernach gibt FREMY die Formeln $C^{35}H^{36,5}O^{6}$ und $C^{35}H^{35,5}AgO^{6}$; GERHARDT (*Traité*, 2, 837) hält die Formel $C^{36}H^{38}O^{2}$ für wahrscheinlich.

f. *Hydroleïnsäure.* Man fällt die bei Darstellung von Hydromargaritinsäure erhaltene weingeistige Lösung mit Wasser, und erkältet die Säure längere Zeit auf einige Grade unter 0, damit der Rest der Hydromargaritinsäure herauskrystallisirt. — Etwas gefärbtes Oel, leicht löslich in Weingeist und Aether. Zersetzt sich bei der trocknen Destillation wie Metaoleïnsäure. Hält 73,14 Proc. C, 11,86 H, im syrupartigen Bleisalz 66,20 C, 10,57 H und 11,02 PbO, im Silbersalz 59,52 C, 10,00 H und 20,09 AgO. Hiernach gibt FREMY der Säure die Formel $C^{35}H^{32,5}O^{5}$ und nimmt an, dass die Salze noch ½ At. Wasser zurückhalten. Beim Erhitzen der Säure mit Bleioxyd werde 1 At. Wasser entwickelt.

g. *Hydromargarinsäure.* Mischt man Metamargaritinsäure und Hydromargaritinsäure nach gleichen Atomen, oder zersetzt man Margarinschwefelsäure durch kochendes Wasser und krystallisirt die ausgeschiedene Säure aus Weingeist um, so werden Warzen, oder bisweilen kleine, wenig glänzende Nadeln

von 60° Erstarrungspunkt erhalten, die nach dem Schmelzen zur undurchsichtigen Masse erstarren. Diese löst sich viel leichter in Weingeist als jede der angewandten Säuren. Sie hält im Mittel 72,74 Proc. C, 12,52 H (FREMY's Formel $C^{35}H^{35,5}O^{5}$), im Bleisalz 56,90 Proc. C, 9,85 H, 23,45 PbO, im Silbersalz 60,76 Proc. C, 10,51 H, 18,03 AgO. In beiden Salzen ist nach FREMY 1 At. Basis an die Stelle von 1/2 At. Wasser getreten, durch Erhitzen mit überschüssigem Bleioxyd werde ein 2/3 saures Salz erzeugt, in das für 1 At. Wasser 1 1/2 At. PbO eingetreten sei. Diese Säure bildet ein neutrales und ein saures Kalisalz, letzteres durch viel wässrigen Weingeist unter Ausscheidung von freier Säure zersetzbar.

2. In der Natur vorkommende fette Oele.

Im Nachstehenden sind die etwas genauer untersuchten fetten Oele aufgeführt, soweit sie gemeine Oelsäure zu halten scheinen. Ausserdem sind noch folgende Abhandlungen zu vergleichen.

Ueber das Verhalten der fetten Oele gegen *Sauerstoff*, SAUSSURE (*Ann. Chim. Phys.* 49, 225; *Pogg.* 25, 364); gegen *Phosphor*, NIEPER (*Jahrb. pr. Pharm.* 7, 300); gegen *Schwefel*, RADIG (*N. Br. Arch.* 2, 19); gegen Phosphor, Schwefel, *Arsen* und *Chlor*, REINSCH (*J. pr. Chem.* 13, 136; 14, 259); gegen *Chlorschwefel*, ROUSSIN (*Compt. rend.* 47, 877). Ueber Löslichkeit der *arsenigen Säure* und *Arsensäure* in fetten Oelen, GRUNDNER (*Repert.* 61, 289), HEIMPEL (*Repert.* 62, 1 u. 19), BLONDLOT (*Compt. rend.* 50, 165). Ueber Löslichkeit in *Weingeist*, *Aether* und *Essigvinester*, PLANCHE (*Bull. Pharm.* 1, 298), BOULLAY (*Bull. Pharm.* 2, 260). — Ueber *Verseifung* von Oelen mit wasserfreien *Oxyden*, PELOUZE (*N. Ann. Chim. Phys.* 47, 371), mit *Chlorzink*, L. KRAFFT u. DU MOTTAY (*Compt. rend.* 48, 410; *Chim. pure* 1, 269); mit *Seifen*, PELOUZE (*Compt. rend.* 41, 973), über Zerlegung der Oele durch die sie in den Samen *begleitenden Pflanzenstoffe*, PELOUZE (*N. Ann. Chim. Phys.* 45, 319). Ueber Unterscheidung der fetten Oele von einander und Erkennung ihrer Verfälschungen vergl. LIPOWITZ (*N. Br. Arch.* 20, 215; 24, 107); SEYFRIED (*J. pr. Pharm.* 3, 216); BUCHNER (*Repert.* 69, 264); HEIDENREICH (*Repert.* 84, 392); LAUROT (*N. J. Pharm.* 2, 397); SOUBEIRAN u. BLONDEAU (*J. Pharm.* 27, 65); FAURÉ (*Dingl.* 77, 350); GOBLEY (*Dingl.* 91, 384); E. MARCHAND (*N. J. Pharm.* 24, 267); MAUMÉNÉ, CALVERT, FEHLING und VAN KERCKHOFF (*A. a. O.*); CAILLETET (*Rép. Chim. appliquée* 2, 86 u. 293), sowie besonders CHATEAU (*Mulh. Soc. Bull.* 31, 405, 441, 479, 567; — 32, 211, 261, 317 u. 353).

1. *Olivenöl. Baumöl.* Aus dem Fleische der Früchte von *Olea europaea* (VIII, 47). — Ueber die Bildung des Oels in den Oliven vergl. DE LUCA (*Compt. rend.* 53, 380; 55, 470 u. 506). Farblos oder grünlichgelb. Spec. Gew. 0,913 MUSCHENBROEK, 0,9153 BRISSON, 0,915 bei 10°5, 0,9178 bei 15°, 0,91635 bei 17°5, das spec. Gew. des Wassers von 17°5 = 1, POHL; 0,9192 bei 12°, 0,9109 bei 25°, 0,8932 bei 50°, 0,8625 bei 94°, das spec. Gew. des Wassers bei 15° = 1,00 gesetzt. SAUSSURE. Das kalt ausgepresste Oel hält 77,36 Proc. C, 11,45 H und 11,29 O. LEFORT.

Bei der Verseifung zerfällt das Olivenöl in Glycerin und in fette Säuren. Diese letzteren sind nach älteren Angaben von CHEVREUL, PELOUZE und BOUDET Margarinsäure und Oelsäure, nach COLLETT (*J. pr. Chem.* 64,108) Palmitinsäure und Oelsäure, nach HEINTZ u. KRUG (*J. pr. Chem.* 70,367) Oelsäure, Palmitinsäure, Butinsäure und vielleicht auch Stearinsäure. Vergl. auch HEINTZ u. HETZER (*J. pr. Chem.* 64, 111). — Das Olivenöl hält Cholesterin. BENECKE (*Studien* p. 108).

Andererseits gesteht Olivenöl schon über 0°, oft schon bei 10°, indem kleine Körner anschiessen, und ist durch Erkälten und Auspressen in einen flüssig bleibenden und in einen erstarrenden Antheil zerlegbar. Von letzterem werden bei — 6° 28 Proc., BRACONNOT, bei + 6 bis 8° 33 Proc. erhalten, GUSSEROW; er bildet den *Talg des Olivenöls* oder das *Oleomargarin* von PELOUZE u.

Boudet und ist nach Diesen als eine proportionirte Verbindung von Oleïn und Margarin zu betrachten. — Der beim Erkälten von Olivenöl flüssig bleibende Antheil bildet das Oelfett der älteren Chemiker, aber ist nach völliger Absonderung des erstarrenden Antheils einerlei mit Triolein (VII, 1508).

Der *Talg des Olivenöls* schmilzt bei 20° Pelouze u. Boudet, der bei — 2 bis 3° ausgepresste, noch etwas Oel haltend, bei 22° Saussure, bei 28° Lecanu, sein Schmelzpunkt lässt sich nach Berthelot (*N. Ann. Chim. Phys.* 41, 242) nicht über 28° steigern. Er löst sich leicht in Aether, Lecanu, und liefert beim Verseifen ein bei 45° (59° Lecanu) schmelzendes Säuregemisch, das etwa gleiche Atome Oelsäure und Margarinsäure hält, Berthelot, und dessen Schmelzpunkt sich nicht durch Umkrystallisiren steigern lässt. Lecanu. Gusserow (*Kastn. Arch.* 19, 77) erhielt durch Auspressen von Olivenöl bei 6 bis 8° 1/3 Talg von 20 bis 25° Schmelzpunkt, der sich bei längerem Stehen bei 15 bis 16° in einen schmelzenden und in einen fest bleibenden Antheil sonderte. Letzterer, mit Bleioxyd verseift, lieferte Säuren von 64° Schmelzpunkt, aus 100 Th. der Bleisalze nahm Aether 63 Th. ölsaures Bleioxyd auf.

Olivenöl kocht bei 315°. Saussure. Es wird bei 120° heller, bei 220° fast farblos, riecht und schmeckt jetzt beim Erkalten ranzig; kocht unter Zersetzung bei einer von 328° bis zu 394° steigenden Temperatur, erscheint nach einigem Kochen dunkelgoldgelb, syrupdick und setzt Sebacylsäure ab Pohl (*Wien. Acad. Ber.* 12, 80, *J. pr. Chem.* 63, 400). — Bei der trocknen Destillation verhält es sich wie Mohnöl. Bussy u. Lecanu. Bei langsamem Kochen wird ein salbenartiges Destillat erhalten, aus dem sich durch Auspressen und Umkrystallisiren aus heissem Weingeist Varrentrapp's Margarinsäure von 55 bis 56° Schmelzpunkt scheiden lässt. So ist sie noch durch Margaron (VII, 1268) verunreinigt, das aus dem Kalisalze durch Aether entfernt werden kann, worauf sie bei 60° schmilzt und 74,82 Proc. C, 12,42 H hält. Varrentrapp (*Ann. Pharm.* 35, 65). Wohl Palmitinsäure (VII, 1268)? Kr. — Olivenöl liefert ausser Wasser und Gas ein Destillat, welches um so dünnflüssiger ist, je rascher man die Destillation leitete, und nicht erstarrt, wenn man das Oel von Anfang an kochen liess. Destillirt man bei einer Hitze, bei der kein Sieden stattfindet, und erhitzt erst, wenn nichts mehr übergeht, stärker, so werden ein erstes, salbenartiges und ein 2. flüssiges, saures, gelbes Destillat erhalten. Das erste Destillat ist zu Anfang dünner und gelblich, dann fester und weiss, zuletzt, wenn sich die Destillation unter dem Siedpunkte dem Ende naht, wieder gelblich; das ganze erste Destillat hat Schmalzhärte, gesteht bei 20°, riecht widrig und reagirt sauer, es gibt an Wasser ein nicht saures, riechendes Princip, Sebacylsäure, eine der Buttersäure ähnliche Säure und eine braune Materie ab, während Oelsäure, Margarin- oder Stearinsäure und ein nicht saures, fettes Oel zurückbleiben. Dupuy (*Ann. Chim. Phys.* 29, 319, 32, 53). Mit Olivenöl getränkte Baumwolle nimmt in 2 Monaten an der *Luft* 2,8 Proc. Sauerstoff auf. Vogel (*Dingl.* 156, 147). — Mit Platinschwamm gemengtes Oel liefert im Sauerstoffstrom bei 80 bis 90° Kohlensäure. Reiset u. Millon. — Es bildet mit 1/4 seines Gewichts an *Schwefelblumen* bei mässigem Erwärmen eine dunkelbraune zähe Salbe, die sich nach allen Verhältnissen in Aether löst und durch Weingeist gefällt wird; mit Ammoniakwasser bildet sie ein gelbes Liniment, das Bleisalze nicht schwärzt, mit Kalilauge verdickt sie sich und quillt beim Kochen damit zur Gallerte auf. Brandes (*Br. Arch.* 39, 77). — Nach VII, 1237 mit feuchtem *Brom* behandelt bildet es ein hellgelbes zähes Product von 1,276 spec. Gew. bei 9°5, das 36,42 Proc. Brom hält, Lefort's *Bromolivenöl*, dem Lefort die Formel $C^{36}Br^{2}H^{30}O^{4}$ ertheilt, darstellend. Vergl. auch Knop (*Pharm. Centr.* 1854, 321, 403, 498). — Das durch feuchtes *Chlor* erhaltene *Chlorolivenöl*, $C^{36}Cl^{2}H^{30}O^{4}$, von 1,078 spec. Gew. ist farblos und enthält 20,74 Proc. Chlor. Lefort (*N. J. Pharm.* 23, 345). Ueber das Verhalten des Olivenöls zu Chlorkalk vergl. Lipowitz (*N. Br. Arch.* 20, 215). — *Chlorchromsäure* wirkt heftig ein, erhitzt das Olivenöl und bewirkt Aufbrausen. Thomson (*Pogg.* 31, 607). — *Chlorschwefel*, den man in das Oel tropft, macht es zur gelben, durchscheinenden, kautschukartigen Gallerte er-

starren, die sich weder in Wasser, Weingeist noch Aether verändert. ROCHLEDER (*Dingl.* 111, 159). — Färbt sich beim Schütteln mit $^{1}/_{5}$ Maass syrupdicker *Phosphorsäure* blassgrün, ebenso beim Schütteln mit der gleichen Menge *Schwefelsäure* von 1,475 bis 1,635 spec. Gew. nach 15 Minuten, oder mit *Salpetersäure* von 1,18 bis 1,33 spec. Gew. nach 5 Minuten; Schütteln mit $^{1}/_{5}$ Maass *Salpeterschwefelsäure* färbt das Oel in 2 Minuten hellorangegelb. CALVERT (*J. pr. Chem.* 61, 354). — Giesst man in 50 Gr. Olivenöl vorsichtig 10 Cubicc. Vitriolöl, so steigert sich die Temperatur in 2 Minuten um 42°, ohne dass sich schweflige Säure entwickelt. MAUMENÉ (*Compt. rend.* 35, 572). Vergl. FEHLING (*Dingl.* 129, 53). — Erstarrt mit *Untersalpetersäure* oder *salpetersaurem Quecksilberoxydul* durch Bildung von Elaïdin (VII, 1520). — Bildet mit weingeistigem *Ammoniak* viel Amid von 97° Erstarrungspunkt. CARLET. — Es färbt sich gelb, wenn es mit $^{1}/_{5}$ Maass *Natronlauge* von 1,34 spec. Gewicht zum Sieden erhitzt wird. CALVERT. Ueber die Verseifungsproducte vergl. oben. Auch erfolgt die Verseifung, wenn man das Oel zu 40 Th. mit 100 Th. *Kalkseife* und gleichviel Wasser auf 155 bis 165° erhitzt, während Wasser allein bei dieser Temperatur nicht wirkt. PELOUZE (*Compt. rend.* 41, 973; *J. pr. Chem.* 68, 141). — *Kalium* und *Natrium* oxydiren sich im Olivenöl und bilden eine Seife. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Beim Erhitzen mit *Braunstein* bildet es unter Kohlensäureentwicklung eine Manganseife. SCHEELE. Vergl, IV, 202.

Phosphor löst sich bei 15° in 36 Th., bei 100° in 25 Th. *Olivenöl.* BUCHHOLZ. — Die Lösung des *Selen's* im Olivenöl ist im flüssigen Zustande bei durchfallendem Lichte pomeranzengelb und klar, bei auffallendem blassroth und trübe, sie ist bei gewöhnlicher Temperatur salbenförmig und verliert beim Festwerden ihre Farbe, die beim Schmelzen wiederkommt. BERZELIUS. — Olivenöl löst sich sehr wenig in *Holzgeist* und *Weingeist*, in $1^{1}/_{2}$ Th., LECANU, 2,7 Th., BRANDE, kaltem *Aether*. Dem Gemisch von 3 Th. Olivenöl und 2 Th. Aether entzieht Weingeist keinen Aether. PLANCHE. Olivenöl löst sich in 5 Th. *Essigvinester*. PLANCHE.

2. *Mandelöl.* Aus den Kernen von *Amygdalus communis.* (VIII, 14.) Süsse und bittere Mandeln liefern Oel von derselben Beschaffenheit. — Farblos oder gelblich; spec. Gew. 0,911 BRANDIS, 0,917 BRISSON, 0,918 bei 15° SCHÜBLER, 0,92 bei 12°, das Wasser bei 15° = 1 gesetzt. SAUSSURE. Dehnt sich beim Erhitzen ganz wie Olivenöl aus. GOBLEY (*J. Chim. méd.* 20, 65). Dickflüssiger als Mohnöl, dünnflüssiger als Olivenöl, wird bei — 10° dick, bei — 16° weiss getrübt und erstarrt bei — 21° zur weissen Butter. SCHÜBLER. Erstarrt nach FOURCROY bei + 6°, nach BRACONNOT bei — 10 bis 11°, nach BRANDIS noch nicht bei — 11°, sondern langsam erst bei — 18°. BRACONNOT (*Ann. Chim.* 93, 241) zerlegte es durch Auspressen bei — 10° in 76 Th. in der stärksten Kälte nicht gefrierendes Oel und in 24 Th. Talg von + 6° Schmelzpunkt. Erstarrt nach GUSSEROW (*Kastn. Arch.* 19, 79) bei — 10 bis 12° zur gleichförmigen Masse, die noch bei — 5 bis 6° fest ist, allmählich bei — 2 bis 3° zerfliesst und sich nicht in Antheile von verschiednem Schmelzpunkt sondern lässt. Aus den Bleisalzen der fetten Säuren des Mandelöls nimmt Aether gegen 77 Proc. ölsaures Bleioxyd auf. GUSSEROW. Aether löst das aus Mandelöl bereitete Bleipflaster fast völlig, nur Spuren von Bleisalzen fester Fettsäuren zurücklassend. KR. — Das aus bittern Mandeln gepresste Oel hält 70,53 Proc. C, 10,61 H und 18,86 O im Mittel, das aus süssen gepresste 70,48 Proc. C, 10,64 H und 18,88 O. LEFORT.

Wird an der *Luft* ranzig. — Liefert beim *Destilliren* keine Margarinsäure. ANDERSON. Vergl. VII, 1268. — *Phosphor* löst sich bei 15° in 36, bei 100° in 31 Th. Mandelöl. BUCHHOLZ. Verhält sich beim Erwärmen mit Phosphor wie Mohnöl. JONAS. — *Schwefel* schmilzt beim Erwärmen mit Mandelöl zur unter dem Oele befindlichen Schicht und löst sich bei weiterem Erhitzen zur dunkelrothen, dicken und klebrigen Flüssigkeit, diese schwillt bei der Zersetzungstemperatur des Oels unter reichlicher und andauernder Entwicklung von Hydrothion auf und lässt ein dunkelrothbraunes, widrig riechendes Oel übergehen, aus dem sich beim Erkalten Margarinsäure scheidet, während der flüssig blei-

bende Antheil Odmyl (V, 250) enthält. Dabei tritt weder Acroleïn noch Sebacylsäure auf. Anderson (*Ann. Pharm.* 63, 370). Vergl. auch VII, 1268. Kocht man 3 Th. Jod mit 1 Th. Mandelöl und 6 Th. Wasser, so geht das meiste Jod unverändert über, das Oel wird schwer, braun und zähe. Reinsch (*J. pr. Chem.* 14, 263). — *Brom* und *Chlor* erzeugen aus dem Oel süsser und bitterer Mandeln Producte von gleicher Zusammensetzung; farblos, von Ricinusöldicke, 17,55 Proc. Chlor oder 32,56 Proc. Brom haltend. Spec. Gew. des bromhaltigen Oels, dem Lefort die Formel $C^{26}BrH^{17}O^{4}$ ertheilt, = 1,252 bei 19°2, des chlorhaltigen, $C^{20}ClH^{17}O^{4}$ = 1,057 bei 18°5. Lefort (*N. J. Pharm.* 23, 282). Ueber das Verhalten des Mandelöls gegen Brom vergl. auch Knop (*Pharm. Centr.* 1854, 321, 403 und 498), gegen Chlorkalk vergl. Lipowitz (*N. Br. Arch.* 20, 215). — Mandelöl färbt sich mit *Vitriolöl* gelbbraun. Wird es zu 15 Gr. mit 5 Gr. Vitriolöl vermischt, so steigt die Temperatur des Gemenges um 40°3. Fehling. Es gesteht mit *salpetersaurem Quecksilberoxydul* zur Masse, die weicher als die mit Olivenöl erhaltene ist. Davidson (*Ed. N. Phil. J.* 28, 250).

Das aus bitteren Mandeln gepresste Oel wird von *Salpetersäure* unter denselben Erscheinungen wie Ricinusöl oxydirt und liefert Oenanthylsäure, nicht flüchtiges fettes Oel, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Korksäure und Azelaïnsäure. Arppe (*Ann. Pharm.* 120, 292). — Mandelöl entflammt sich mit *chlorsaurem Kali* und Vitriolöl. A. Vogel (*Ann. Pharm.* 74, 115). — Bildet mit weingeistigem *Ammoniak* ein Amid von 92° Schmelzpunkt. Carlet (*Par. Soc. Bull.* 1, 73). — Beim Erhitzen mit *Chlorquecksilber* wird Mandelöl schwarz und entwickelt saure Dämpfe. E. Davy. — Liefert eine sehr feste Seife.

Löst sich in etwa 25 Th. kaltem und 6 Th. heissem *Weingeist* und mischt sich mit *Aether* und *Chlorvinafer*. Pfaff. Es löst sich nach Brande sehr wenig in Weingeist von 0,82 spec. Gew., in 3,2 Th. Aether, nach Planche in 4 Th. *Essigvinester*.

3. *Fettes Ameisenöl.* — Durch Auspressen des beim Destilliren von Ameisen mit Wasser bleibenden Rückstandes. Safrangelb, schmeckt anfangs milde, hintennach kratzend. Göbel. Röthlichbraun, durchsichtig, schwimmt auf dem Wasser, gesteht bei mässiger Kälte. Bildet Seife und Pflaster. Marggraf.

4. Die Mandeln von *Anacardium orientale* halten wenig süsses Oel, das Pericarpium hält $^1/_2$ blasenziehendes Oel von 0,991 spec. Gew., leicht löslich in Aether, an der Luft schwarz werdend. Lepine (*N. J. Pharm.* 40, 16).

5. *Oel der Samen von Argemone mexicana.* — Orangegelb, milde, noch bei + 8° flüssig. J. Lepine.

6. *Oel von Aspidium filix mas.* — Wird der ätherische Auszug der Wurzel nach VII, 1063, 2 mit ammoniakhaltigem Wasser behandelt, so nimmt dieses Filixsäure auf, während das Oel im Aether gelöst bleibt. - Dunkelgrasgrün, dicker als Olivenöl, schmeckt milde, dann kratzend, riecht nach der Wurzel. Setzt auch bei starker Winterkälte kein festes Fett ab. Verseift etwas schwierig und liefert grüne, weiche, krümliche Natronseife. Hält Luck's Filixolinsäure (VII, 1497). Luck (*Jahrb. pr. Pharm.* 22, 153). Vergl. auch Winckler (*Mag. Pharm.* 22, 48).

7. *Oel der Mandeln von Azadirachta indica.* — Gelb, von 0,921 spec. Gew. Schmeckt bitter, riecht lauchartig, gesteht bei + 7°. Liefert beim Verseifen 35 Proc. bei 30° und 65 Proc. bei 44° schmelzende Fettsäuren. Lepine.

8. *Baumwollsamenöl.* — Hält Palmitin und viel Oleïn. Slessor (*N. Edinb. phil. Journ.* 9, 11; *Chem. Centr.* 1859, 140). — Vergl. auch Williams (*Dingl.* 43, 239), der das Oel für trocknend zu halten scheint. — Spec. Gew. 0,9306 bei 15°. Lefebvre.

9. *Bucheckernöl.* — Aus dem Kern von *Fagus sylvatica.* Gelb, schmeckt milde und angenehm, riecht schwach. Spec. Gew. 0,9207, Lefebvre, 0,9225 bei 15°, Schübler, 0,923. Fabbroni. Verdickt und trübt sich bei — 15°, erstarrt bei — 17°5 zur gelbweissen Masse. Schübler. Hält im Mittel 75,11 Proc.

C, 11,06 H und 13,83 O. Lefort. — Bildet mit feuchtem Chlor und Brom Lefort's *Chlorbuchöl* von 1,084 spec. Gew. bei 10°5, von Ricinusöldicke, 22,72 Proc. Chlor haltend; *Brombuchöl* von 1,353 spec. Gew. bei 6°5 mit 40,57 Proc. Brom. Lefort (*N. J. Pharm.* 28, 342) gibt die Formeln $C^{30}H^{28}O^4$ (für Buch-eckernöl), $C^{30}Br^2H^{26}O^4$ und $C^{30}Cl^2H^{26}O^4$. — Das Oel liefert eine weiche Seife. Pelletier. Es bildet mit weingeistigem Ammoniak sehr wenig Amid von 70° Schmelzpunkt. Carlet. — Löst sich in 2½ Th. Essigvinester bei 12°5. Planche.

10. Oel der Samen von *Butea frondosa.* — Gelb, von 0,917 spec. Gew., fast geschmacklos, erstarrt bei + 10°. Lepine.

11. *Oel der Samen von Calophyllum inophyllum.* — Grüngelb, bitter und gewürzhaft, von 0,942 spec. Gew. Erstarrt bei + 5°. Lepine.

12. *Oel aus der Nuss von Canarium commune.* — Ziemlich dünnflüssig, farblos, schmeckt süsslich. Wird in der Kälte durch Anschiessen von Talg honigdick und hält 47 Th. Talg auf 53 Th. Oelfett. Wird erst in einem Jahre ranzig. Aus dem frischen Oel scheidet sich schon bei + 15°, aus dem 8 Monate alten erst bei — 2°5 Talg. Bizio (*Bibliot. ital.* 1823, Nr. 91, p. 60).

13. *Oel der Mandeln von Cassuvium pomiferum* (der Acajounüsse). — Süss, blassgelb, von 0,916 spec. Gew. — Das Pericarpium der Nüsse hält ein dickes klebriges blasenziehendes Oel von 1,014 spec. Gew., das Lackmus röthet und an der Luft dunkler wird. Löst sich in Weingeist und Aether bis auf weisse Flocken. Färbt Leinwand dauerhaft gelbroth. Lepine.

14. *Crotonöl.* — Aus den Früchten von *Croton Tiglium* (VIII, 23). — Dickflüssig, braun, stark ranzig riechend. Wirkt heftig purgirend. Bewirkt beim Einreiben Entzündung der Haut, das durch Verdrängen mit Weingeist aus den Presskuchen dargestellte Oel stärker, als das durch Pressen gewonnene. Trübt sich bei geringem Erkälten durch Ausscheidung fester Fettsäuren. Löst sich in 23 Th. Weingeist von 85 Proc., das von beigemengtem Harz und freien Fettsäuren durch Schütteln mit weingeistiger Natronlauge befreite, neutrale, hellgelbe, kaum noch scharfe Oel löst sich erst in 35 Th. Weingeist. Schlippe. Nach früheren Angaben leicht löslich in Weingeist. — Wird durch salpetrige Säure nicht fest. — Bildet, der Luft ausgesetzt, eine dicke zähe Masse, verschieden von der aus Mohnöl entstehenden und vielleicht nur durch Freiwerden von Fettsäuren, nicht durch Zersetzungsproducte von trocknenden Oelsäuren erzeugt. Schlippe. Aus dem Gemenge von Crotonöl mit weingeistigem Ammoniak scheiden sich Krystalle eines Amids, nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist bei 100° schmelzend und wie Margaramid, $C^{34}NH^{35}O^2$, zusammengesetzt. Rowney (*J. pr. Chem.* 67, 160). Liefert beim Verseifen braune Seife und schwarze Unterlauge, die durch Säuren entfärbt wird. Schlippe.

Das Crotonöl hält Crotonol (VI, 729), ein den Geruch bedingendes Zersetzungsproduct desselben, und als Glyceride: Stearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure (diese Säure geht neben einem Zersetzungsproduct des Crotonols beim Destilliren der Samen mit Wasser über), Angelicasäure (V, 496) und Crotonsäure, $C^8H^6O^4$. (Ein Gemenge der beiden letzten Säuren scheint die *Jatrophasäure* von Pelletier u. Caventou, die *Crotonsäure* der älteren Chemiker, zu bilden.) Es hält noch zwei andere Glieder der Oelsäurereihe ($C^n H^{n-2}O^4$), vielleicht $C^{34}H^{32}O^4$ und $C^{20}H^{18}O^4$. Schlippe (*Ann. Pharm.* 105, 1).

Die aus Crotonöl erhaltene Kalkseife löst sich in Aether zum Theil mit gelbbrauner Farbe. Destillirt man den Aether ab, zerlegt den Rückstand mit kohlensaurem Kali und fällt die Lösung der so erhaltenen Kaliseife mit salzsaurem Baryt, so zeigt die Barytseife nach dem Waschen und Pressen das folgende Verhalten. Sie gibt an kochenden Weingeist einen Theil ab, der aus dem Filtrat krystallisirt, leicht zum klaren Oel schmilzt und 22,9 Proc. Baryt (? $C^{34}H^{31}BaO^4$ = 22,84 Proc. BaO) hält. Dem bei 2-maligem Auskochen mit Weingeist ungelöst bleibenden Theil entzieht Aether ein Barytsalz mit 32,12 Proc. Baryt (? $C^{20}H^{18}O^4$ = 32,2 Proc. BaO). Die durch 4-maliges Auskochen mit Weingeist nach einander erhaltenen Barytsalze halten 24,7; 23,02; 23,1 und 29,2 Proc. Baryt. Hiernach vermuthet Schlippe im Crotonöl 2 oder mehrere flüssige Säuren, derselben Reihe wie Oelsäure angehörend, aber von dieser verschieden.

15. *Oel der Samen von Daphne Mezereum. Oleum Seminum Coccognidii.* — Wird den zerstossenen Samen durch kochenden Weingeist entzogen. Grüngelb oder gelb, spec. Gew. 0,914, aus sehr altem Samen 0,921. Wirkt blasenziehend und reizend. Aus dem zum Ausziehen benutzten Weingeist scheiden sich, wenn er nach Absonderung des aufschwimmenden Oels auf — 12½ erkältet wird, Fettkörner, die nach dem Reinigen keine blasenziehenden Eigenschaften besitzen. Martius (*N. Br. Arch.* 110, 39).

16. *Eieröl.* — Wird durch Auspressen des hartgekochten und erwärmten Eigelbs oder durch Ausziehen mit Aether, aber von abweichender Beschaffenheit, gewonnen. — Das durch Auspressen gewonnene ist röthlich gelb, dickflüssig, geschmacklos oder von mildem Geschmack und neutral. Es setzt bei längerem Stehen Talgfett ab und erstarrt bei + 4 bis 6° zur körnigen Masse, die auf dem Filter noch Talgfett von 56° Schmelzpunkt zurücklässt. Das vom Talg befreite Oel ist dicker als Leinöl, dünnflüssiger als Baumöl und gesteht bei 0° zur nicht krystallischen Masse. Planche (*J. Pharm.* 1, 438). Das Eieröl hält 1/300 Cholesterin, welches beim Aufbewahren bei + 12° bis 15° in Blättchen anschiesst. Lecanu (*J. Pharm.* 15,1). Es hält flüchtige Säuren. Redtenbacher. — Löst sich in 22°5 Th. Weingeist von 90 Proc. bei 24-stündigem Digeriren theilweis unter Ausscheidung von Talgfett. — Das durch Aether ausgezogene Eieröl ist schön gelb, nicht röthlich. Mialhe u. Walmé (*J. Pharm.* 16, 128). Es ist scharf, riecht unangenehm, verschluckt Sauerstoff und hält ausser dem eigentlichen Eieröl die visköse Materie (VII, 1389), welche beim Filtriren zurückbleibt und sich beim Auspressen im Oelkuchen findet. Das ausgepresste sowohl wie das durch Aether ausgezogene und von der viskösen Materie befreite Oel gesteht bei — 6° zur krümlichen Masse, in der sich viele Blättchen von Cholesterin zeigen. Beide Oele setzen in der Kälte ein Gemenge von Oelfett, Margarinfett, Cholesterin und Farbstoff ab, sie sind frei von Phosphor und Schwefel und nur durch Gehalt an Cholesterin und Farbstoff von andern Oelen verschieden. Gobley (*N. J. Pharm.* 9, 12; *Compt. rend.* 21, 989). Die Schwärzung des Silbers durch Eier rührt nicht von einem schwefelhaltigen Oel, sondern vom Schwefel des Eiweiss her. Gobley. Der in Weingeist unlösliche (und dadurch von der viskösen Materie befreite) Theil des mit Aether ausgezogenen Eieröls ist ein wenig gefärbtes, mildes, halbfestes Fett, schwer verseifbar, nach Gusserow's Methode Oelsäure, dann noch Stearinsäure (gegen Gobley, der nur Margarinsäure fand), Margarinsäure und vielleicht noch eine dritte, sauerstoffreichere Säure liefernd. Kodweiss (*Ann. Pharm.* 59, 261). — Das Oel, welches Aether den Enteneiern entzieht, ist dunkler goldgelb als das von Hühnereiern, weniger dickflüssig, auch fehlt ihm der besondere Geruch des Hühnereiöls. Geiseler (*N. Br. Arch.* 11, 168).

17. *Oel der Erdmandel.* — Aus der Wurzel von *Cyperus esculentus.* Spec. Gew. 0,918, riecht nach Haselnuss, schmeckt schwach campherartig, nicht widrig. Setzt Talg ab. Giebt mit Natron eine gute Seife. Löst sich schwierig in Weingeist; sehr leicht in Aether und in 30 Th. Essigvinester. Lesant (*J. Pharm.* 8, 509).

18. *Oel von Euphorbia Lathyris* (VIII, 24). — *Springkörneröl, Purgirkörneröl.* Blassgelb, von 0,9201 spec. Gew., gefriert bei — 11¼°. — Das durch Weingeist oder Aether gewonnene Oel hält eine weisse krystallische Materie, braunes Oel, Harz und andere Stoffe. Soubeiran (*J. Pharm.* 21, 259; *Br. Arch.* 33, 227). Das durch Aether ausgezogene Oel, Fleurot, und das ausgepresste, Chevallier, scheiden beim Aufbewahren weisse Nadeln aus (*J. Chim. méd.* 5, 356).

19. *Oel des Gerstenmehls.* — Man zieht das Mehl erst mit Wasser, dann mit heissem Weingeist aus. Grünlichbraun, dick, wird in der Kälte körnig wie Olivenöl, riecht und schmeckt fuselig. Verseifbar. Löst sich wenig in Weingeist, durch Wasser fällbar. Fourcroy u. Vauquelin (*N. Gehl.* 2, 382).

20. *Haselnussöl.* — Aus der geschälten Nuss von *Corylus Avellana.* — Dickflüssig, blassgelb oder fast farblos, geruchlos, von mildem angenehmen Geschmack. Spec. Gew. 0,9242 bei 15°. Wird bei — 15 bis 16° sehr dick, bei

— 18° zur gelbweissen Masse. Schübler. Hält 77,4 Proc. C, 11,6 H und 11,0 O. Das farblose *Chlornussöl* von 1,081 spec. Gew. bei 3°5 hält 20,65 Proc. Chlor, das gelbliche *Bromnussöl* zeigt bei 2°3 1,28 spec. Gew. und hält 36,47 Proc. Brom. Lefort. Lefort's Formeln sind $C^{36}H^{32}O^4$, $C^{36}Br^2H^{30}O^4$ und $C^{36}Cl^2H^{30}O^4$. — Bildet mit weingeistigem Ammoniak Oleamid. Carlet. Löst sich in 7 Th. Essigvinester bei 12°5. Planche.

21. Oel der Früchte von *Mesua ferrea*. — Kastanienbraun, von 0,954 spec. Gew., gesteht bei + 5°. Lepine.

22. *Oel der Morcheln*. — Von *Helvella Mitra*. Dickflüssig, leichter als Wasser, braun, von bitterem und morchelartigem Geschmack und Geruch. Bildet mit Natron feste Seife. Löst sich in Weingeist und Aether. Schrader. Noch enthalten die Morcheln ein wallrathartiges Fett, weiss, krystallisch, perlglänzend und ziemlich hart. Es schmilzt im Platinlöffel zum klaren Oel, verbrennt mit etwas fettartigem Geruch und lässt Kohle. Löst sich leicht in kaltem Weingeist und Aether, langsam in Olivenöl. Schrader (*Schw*. 33, 393).

23. *Fettes Oel des Mutterkorns*. — Die Lösung des braunen, durch Aether ausgezogenen Fetts in heissem Weingeist scheidet beim Erkalten die Hauptmenge farblos aus. Diese ist dickflüssig, von 0,922 spec. Gew. bei 7°5, etwas ranzig. Erstarrt bei 0° unvollständig, völlig bei — 37°. Kocht im Glasrohr erhitzt, verwandelt sich in sehr sauren Dampf, gleich andern fetten Oelen riechend, und lässt sehr wenig Kohle. Lässt sich durch Kochen mit Kali nicht oder nur zum kleinen Theil verseifen. Löst sich nicht in kaltem und erst in viel kochendem Weingeist, leicht in Aether. Wiggers (*Schw*. 64, 164). Vergl. Wright (*Pharm. Centr*. 1840, 524), der ein in Weingeist lösliches, verseifbares Fett erhielt.

24. *Oel der Samen von Nigella sativa*. — Orangegelb, von 0,92 spec. Gew., gesteht bei + 2°. Riecht gewürzhaft, campherartig. Lepine.

25. *Fettes Oel aus der Wurzel und dem Samen von Paris quadrifolia*. — Wird den mit Wasser und Weingeist erschöpften Pflanzentheilen mit Aether entzogen und durch Behandeln mit kaltem Weingeist von 0,85 spec. Gew. vom Paridin und Harz befreit. — Grüngelb, von 0,935 spec. Gew., nicht trocknend. Löst sich schwer in Weingeist, leicht in Aether. Die aus der Seife geschiedene Säure erstarrt leicht. Walz (*J. pr. Pharm*. 6, 10).

26. *Petersilienöl. Apiol*. — Aus dem Samen der Petersilie. Man erschöpft den gepulverten Samen mit Weingeist, entfärbt die Tincturen mit Thierkohle, destillirt 3/4 des Weingeists ab, nimmt den Rückstand mit Aether oder Chloroform auf, unterwirft diesen Auszug gleichfalls der Destillation und lässt von der hinterbliebenen Flüssigkeit die letzten Spuren Aether oder Chloroform in einer Schale verdunsten. Den so erhaltenen Inhalt der Schale reibt man mit 1/8 seines Gewichts Bleiglätte zusammen, lässt 48 Stunden stehen und filtrirt endlich durch Kohle. — Farbloses Oel von 1,078 spec. Gew. bei 12°, das sich bei — 12° trübt, ohne zu erstarren. Schmeckt scharf und beissend; riecht stark nach Petersiliensamen, reagirt schwach sauer. Lenkt die Polarisationsebene schwach nach Links ab. Stickstofffrei. Fieberwidrig. — Entwickelt bei 150 bis 175° einige Blasen, färbt sich bei 220° ohne Gewichtsverlust und ohne sich wesentlich zu verändern. Brennbar. Färbt sich mit *Vitriolöl* schön roth, erstarrt und verliert Geruch und Geschmack. Wird durch *Salpetersäure* verharzt, durch *Salzsäure* nicht verändert. *Kalium* entwickelt im Apiol Gasblasen und löst sich. *Alkalien* bilden mit Apiol eine Emulsion, ohne es weiter zu verändern, auch nach dem Schütteln mit Ammoniak wird es unverändert wieder erhalten. — Löst sich nicht in *Wasser*, leicht in *Weingeist* von 50 bis 90 Proc., weingeistiger *Bleizucker* erzeugt in der Lösung starke Trübung, die beim Erwärmen verschwindet, im der Kälte wieder erscheint. — Löst sich in *Essigsäure* und nach jedem Verhältniss in *Aether* und *Chloroform*. Homolle u. Joret (*N. J. Pharm*. 28, 212; *Pharm. Viertelj*. 5, 253). Es ist zweifelhaft, ob dieser Körper zu den fetten Oelen zu rechnen. Kr.

27. *Oel der Samen von Pongamia glabra.* — Dunkelgelb, von 0,945 spec. Gew., riecht virös, schmeckt bitter. Gesteht bei + 8°. Lepine.

28. *Rosskastanienöl.* — Von *Aesculus Hippocastanum.* Goldgelb, riecht und schmeckt rübenartig, spec. Gew. 0,927, gesteht bei + 1°25, leicht verseifbar. — Aus den Schuppen von *Aesculus Hippocastanum* zog Vauquelin mit heissem Weingeist ein geruchloses, grüngelbes, ranziges Oel, das mit Natron ziemlich feste Seife lieferte.

29. *Fettes Oel der Seidenraupen.* — Durch Ausziehen mit Weingeist und Waschen des Extracts mit heissem Wasser. Braungrün, noch bei 0° flüssig, leichter als Wasser. Neutral. Löst sich leicht in kaltem Weingeist und Aether. Leicht durch Kalilauge, schwieriger durch Bleioxyd verseifbar, liefert dabei Stearinsäure und flüssige Säure, wohl Oelsäure. Lassaigne (*J. Chim. méd.* 20, 471).

30. *Sesamöl.* — Aus der Frucht von *Sesamum orientale.* Goldgelb, etwas dunkler als Mandelöl, geruchlos, schmeckt schwach nach Hanf. Spec. Gew. 0,9143 bei 11° Lefort, 0,9235 bei 15° Lefebvre; 0,923 bei 15°, 0,921 bei 17°5, 0,9183 bei 21°3, das des Wassers bei 17°5 = 1 gesetzt. Pohl. Hält im Mittel 70,44 Proc. C, 10,74 H und 18,82 O. Lefort. — Bleibt bei + 4° klar, erstarrt bei — 5° zur gelbweissen, gleichförmigen Masse. Pohl. Wird beim Stehen an der Luft ranzig. Entfärbt sich beim Erhitzen auf 150 bis 215°, entwickelt bei letzterer Temperatur weisse Dämpfe und erscheint nach dem Abkühlen heller als anfangs; bei 300° wird es dunkler, gelbbraun, kocht unter Zersetzung bei 235 bis 390°. Pohl. — Das durch Chlor erzeugte *Chlorsesamöl* ist schwerflüssig, dunkler gelb als das Sesamöl, von 1,065 spec. Gew. bei 6° und 17,24 Proc. Chlorgehalt. Das *Bromsesamöl* hält 32,61 Proc. Brom und zeigt 1,251 spec. Gew. bei 18°. Lefort gibt die Formeln $C^{20}H^{18}O^4$, $C^{20}ClH^{17}O^4$ und $C^{20}BrH^{17}O^4$. Lefort (*N. J. Pharm.* 23, 285). — Sesamöl färbt sich nicht beim Schütteln mit 1/5 Maass syrupdicker Phosphorsäure, beim Schütteln mit gleichviel Schwefelsäure von 1,475 oder 1,53 spec. Gew. erscheint es nach 15 Minuten grünlich; Salpetersäure von 1,18 spec. Gew., in gleicher Weise angewandt, lässt es nach 5 Minuten orangegelb, solche von 1,22 oder 1,33 spec. Gew. lässt es roth erscheinen. Calvert (*J. pr. Chem.* 61, 354). Vitriolöl bildet mit Sesamöl eine rothbraune Gallerte, die beim Erhitzen schweflige Säure entwickelt; Wasser scheidet aus ihr käsigen, weissen und purpurfarbigen Niederschlag. Pohl (*Wien. Acad. Ber.* 12, 80; *J. pr. Chem.* 63, 400).

31. *Spindelbaumöl.* — Aus dem Samen von *Evonymus europaeus* (VIII, 22). Nach Schübler rothbraun, von widrigem Geruch und Geschmack, nach Schweizer hellgelb, wie Rapsöl riechend, bitter und hintennach kratzend. Spec. Gew. 0,938 bei 15°, nach dem Ricinusöl das schwerste Oel. Schübler. Dickflüssig, wird bei — 16° noch dicker unter Absatz von Talg und erstarrt bei — 20° zur rothbraunen Masse. Schübler. Erstarrt bei — 12 bis 15° und scheidet dabei Farbstoff ab. Schweizer. Nicht trocknend. Riederer. Gibt an warmes Wasser Bitterstoff, aber keine freie Säure ab; löst sich schwierig in Weingeist mit saurer Reaction. Wird aus der ätherweingeistigen Lösung durch weingeistigen Bleizucker nicht gefällt. — Aus der gelben Kaliseife scheiden Säuren Oelsäure und Margarinsäure, während die Unterlauge Essigsäure und Benzoesäure hält. Von diesen ist die letztere Säure frei, die Essigsäure als Glycerid im Oel enthalten. Schweizer (*J. pr. Chem.* 53, 437; *Ann. Pharm.* 80, 288; *Lieb. Kopp* 1851, 444). Vergl. auch Riederer (*Kastn. Arch.* 6, 413; *Ann. Pharm.* 8, 209), der durch Abdampfen des ätherweingeistigen Oels mit Magnesia, Ausziehen des Rückstandes mit Weingeist, Verdunsten und Ausziehen mit Aether sein *Evonymin* erhielt.

32. *Oel des Samen von Sterculia foetida.* — Hellgelb, von 0,923 spec. Gew., bei + 3° nicht gestehend. Lepine.

33. *Oel von Thea- oder Camelliaarten,* in China wie Olivenöl dienend. — Geruchlos, strohgelb, gesteht nicht bei 5°5, gleicht bei 4°5 einer Emulsion. Spec

Gew. 0,927. Hält 25 Th. Stearin, 75 Th. Olein. Löst sich nicht in Weingeist, sehr wenig in Aether. THOMSON (*J. Chim. méd.* 13, 409; *Dingl.* 66, 240).

34. *Fettes Oel der Trüffel.* — Das durch Aether ausgezogene Oel ist grünbraun, ranzig, scharf und kratzend, lackmusröthend und schwerer als Wasser. Es setzt beim Stehen Talg ab, gibt beim Destilliren Spuren flüchtiges Oel. Verseifbar, in heissem Weingeist löslich. RIEGEL (*Jahrb. pr. Pharm.* 7, 225).

35. *Zwetschenkernöl.* — Von *Prunus domestica.* Gelbbraun, von 0,9127 spec. Gew. bei 15°, dünnflüssiger als die Brassicaöle, dickflüssiger als Hanföl. Trübt sich bei — 6° durch weisse Flocken und gesteht bei — 8°7 zur gelblichen Masse; schmeckt und riecht angenehm nach Mandeln. Wird leicht ranzig, bleibt an der Luft schmierig. SCHÜBLER.

Elaïdin.

$$C^{114}H^{104}O^{12} = C^{6}H^{4}O^{3},3C^{36}H^{33}O^{3}.$$

Literatur, Geschichte u. *Bildung* (VII, 1497).

Man löst das durch salpetersaures Quecksilberoxydul oder durch Untersalpetersäure aus Olivenöl erzeugte Product in wenig Aether und erkältet die filtrirte Lösung auf 0°, wo das Elaïdin in Warzen anschiesst. Es wird durch Waschen mit kaltem Aether von der rothen Mutterlauge befreit. MEYER. BOUDET kocht das rohe Elaïdin mit Weingeist aus, wodurch MEYER die Entfärbung und Reinigung nicht gelang.

Weisse, dem Stearin ähnliche Masse, die bei 32°, MEYER, 36°. BOUDET, schmilzt. Zeigt wie Stearin 2 verschiedene Schmelzpunkte, von denen der erste bei 23°7, der zweite bei 28° liegt. DUFFY. Vergl. das Nähere beim Tristearin.

			MEYER. Mittel.
114 C	684	77,37	76,96
104 H	104	11,76	12,03
12 O	96	10,87	11,01
$C^{6}H^{5}O^{3},3C^{36}H^{33}O^{3}$	884	100,00	100,00

Das untersuchte Elaïdin hielt noch Margarinsäure, die MEYER durch Umkrystallisiren nicht zu entfernen vermochte. Hierdurch wird die obige Formel und die Ansicht GERHARDT's (*Précis.* 1, 179), welcher Elaïdin als isomer mit Oleïn (Trioleïn) betrachtet, zweifelhaft, es könnte auch eine dem Oleomargarin des Olivenöls entsprechende Verbindung des Glycerins mit 2 verschiedenen Säuren sein. KR.

Zersetzungen. Entwickelt bei der trocknen *Destillation* starken durchdringenden Geruch, lässt Gase entweichen und flüssiges, beim Erkalten butterartiges Destillat übergehen, welches Wasser, Essigsäure, Elaïdinsäure, flüchtiges und brenzliches Oel hält. Gegen Ende der Destillation wird Sebacylsäure erhalten, es bleibt wenig Kohle. BOUDET. MEYER erhielt bei der trocknen Destillation Acroleïn, Elaï-

dinsäure, Kohlenwasserstoffe und vielleicht Sebacylsäure. — Bei der *Verseifung* von Elaïdin wird Elaïdinsäure, BOUDET; ein bei 38°5 schmelzendes Gemenge von Elaïdinsäure und Margarinsäure erhalten, das sich durch Umkrystallisiren nicht in die reinen Säuren scheiden lässt. MEYER. — *Untersalpetersäure* erzeugt aus Elaïdin eine flüssige Verbindung, die eine sauerstoffreichere Säure und die Elemente des Ammoniaks enthält. PELOUZE u. BOUDET (*Ann. Pharm.* 29, 47).

Elaïdin löst sich in 200 Th. kochendem *Weingeist* von 0,898 spec. Gew., BOUDET, auch in stärkerem Weingeist sehr wenig und nach allen Verhältnissen in *Aether*.

Bioleïnmannitanester.

$$C^{84}H^{76}O^{14} = C^{12}H^{10}O^{8},2C^{36}H^{33}O^{3}.$$

BERTHELOT. *N. Ann. Chim. Phys.* 47, 326; *Chim. organ.* 2, 192; *Lieb. Kopp* 1856, 660.

Mannite oléique. Vergl. VII, 790.

Wird wie die entsprechende Palmitinverbindung (VII, 1296) erhalten. Der zum Ausziehen benutzte Aether nimmt auch ölsauren Kalk auf, der sich ausscheidet, wenn man die ätherische Lösung im Vacuum zum Kochen bringt.

Fast farblose, neutrale, wachsartige Masse, die in gelinder Wärme weich und zähe wird, dann zur gelblichen Flüssigkeit schmilzt. Bleibt beim Verdunsten ihrer Lösung im Vacuum als schwammige, aufgeblähte, elastische Masse zurück. — Wird durch Erhitzen mit Kalkhydrat in Mannitan und Oelsäure zerlegt. — Löst sich in Aether.

			BERTHELOT.
84 C	504	72,82	72,3
76 H	76	10,98	11,4
14 O	112	16,20	16,3
$C^{12}H^{10}O^{8},2C^{36}H^{33}O^{3}$	692	100,00	100,0

Nach Abzug von 3 Proc. Asche.

Bromkern $C^{36}Br^{2}H^{32}$.

Bromölsäure.

$$C^{36}Br^{2}H^{32}O^{4} = C^{36}Br^{2}H^{32},O^{4}.$$

LEFORT. *Compt. rend.* 37, 28; *J. pr. Chem.* 60, 179; *Pharm. Centr.* 1853, 491; Ausführl. *N. J. Pharm.* 24, 113.

Oelsäure wird beim Behandeln mit Brom und Wasser nach VII, 1287 in ein braunes Oel von 1,272 spec. Gew. bei 7°5 verwandelt, das bei 200° kocht und Lackmus röthet. Hält im Mittel 36,45 Proc. Brom. (Rechnung 36,36 Proc. Br.)

Chlorkern $C^{36}Cl^2H^{32}$.

Chlorölsäure.

$$C^{36}Cl^2H^{32}O^4 = C^{36}Cl^2H^{32},O^4.$$

Lefort. *N. J. Pharm.* 24, 113.

Wird nach VII, 1237 aus Chlor und Oelsäure bei Gegenwart von Wasser erhalten.

Braunes Oel von 1,082 spec. Gew. bei 8°, dickflüssiger als Oelsäure. Röthet Lackmus. Kocht bei 190°. Hält im Mittel 20,61 Proc. Chlor. (Rechn. 20,23 Proc. Cl.)

Amidkern $C^{36}AdH^{33}$.

Oleamid.

$$C^{36}NH^{35}O^2 = C^{36}AdH^{33},O^2.$$

Boullay. *N. J. Pharm.* 5, 329; Ausz. *J. pr. Chem.* 32, 223; *Compt. rend.* 17, 1346.
Rowney. *Edinb. Roy. Soc. Trans.* 21, Pars 2; *Chem. Gas.* 1855, 361; *J. pr. Chem.* 67, 157; Ausz. *Lieb. Kopp* 1855, 531: Vorl. Anz. *Chem. Soc. Qu. J.* 7, 200; *Lieb. Kopp* 1854, 465.
Carlet. *Par. Soc. Bull.* (1859) 1, 73; Ausz. *Lieb. Kopp* 1859, 366.

Die Umwandlung der Fette durch Ammoniak wurde von Boullay 1844 untersucht, welcher aber die entstehenden Amide nicht rein darstellte und (auch bei Anwendung von verschiedenen Fetten) für ein und dasselbe Product, *Margaramid*, ansah.

Bildung. Aus Mandelöl, Rowney, oder Haselnussöl, Carlet, und weingeistigem Ammoniak. Robbenthran liefert mit weingeistigem Ammoniak ein Amid von 82° Schmelzpunkt, wie Oleamid zusammengesetzt. Rowney. — Auch jahrelanges Hinstellen mit wässrigem Ammoniak oder längeres Einleiten von Ammoniakgas und Hinstellen verwandelt die Oele in Amide. Boullay. — Kocht man das (bei Anwendung von Olivenöl) erhaltene Product mit Wasser, so erhält man eine milchige schäumende Flüssigkeit, auf deren Oberfläche das Amid sich beim Erkalten als Talg sammelt; die saure Mutterlauge hält Glycerin, Farbstoff, eine saure Verbindung einer nicht fetten Säure mit Ammoniak und wenig margarinsaures und ölsaures Ammoniak. Boullay.

Man lässt ein Gemenge von 1 Maass Mandelöl, 2 Maass Weingeist und 4 Maass conc. Ammoniak in verschlossenem Gefässe unter Umschütteln mehrere Monate oder so lange stehen, bis die Masse erstarrt ist, sammelt, presst aus und reinigt durch Waschen und Umkrystallisiren. — Carlet wendet auf 1 Maass Haselnussöl 1 bis 2 Maass gesättigtes weingeistiges Ammoniak an und lässt stehen, bis sich die feste Masse nach allen Verhältnissen in heissem Weingeist löslich zeigt. Sie ist durch Umkrystallisiren aus Weingeist, so lange sich der Schmelzpunkt noch ändert, zu reinigen.

Krystallwarzen, die bei 79° zu schmelzen anfangen, bei 81° völlig flüssig sind und bei 78° zur halbdurchsichtigen Masse erstarren. Rowney. Erstarrt nach dem Schmelzen bei 75° zur sehr krystallischen Masse. Carlet.

			Rowney. Mittel.	Carlet. Mittel.
36 C	216	76,86	76,48	76,43
N	14	4,98	4,59	5,07
35 H	35	12,45	12,27	12,63
2 O	16	5,71	6,66	5,87
$C^{36}NH^{35}O^2$	281	100,00	100,00	100,00

Boullay's Margaramid von 60° Schmelzpunkt aus Olivenöl erhalten hielt 75,72 Proc. C, 5,32 N, 12,96 H und 6,00 O.

Wird an der *Luft* gelb und ranzig riechend. — Zerfällt beim Erhitzen mit weingeistigem *Kali* im zugeschmolzenen Rohr unter Bildung von ölsaurem Salz. Carlet. Wird durch kochende Kalilauge nicht angegriffen, aber durch schmelzendes Kalihydrat zerlegt. Rowney.

Löst sich nicht in *Wasser*, leicht in warmem *Weingeist*. Rowney.

Elaïdinamid.

$$C^{36}NH^{35}O^2 = C^{36}AdH^{33},O^2.$$

Th. Rowney. *Edinb. Roy. Soc. Trans.* 21, Pars 2; *Chem. Gaz.* 1855, 361; *J. pr. Chem.* 67, 157; Ausz. *Lieb. Kopp* 1854, 465; 1855, 531; Vorl. Anz. *Chem. Soc. Qu. J.* 7, 200.

Das aus Mandelöl mittelst salpetriger Säure erhaltene Elaïdin, zu 1 Maass mit 4 Maass Ammoniakwasser und 2 Maass Weingeist im verschlossenen Gefässe hingestellt, liefert reichlich Elaïdinamid, das man sammelt, presst und durch Waschen und Umkrystallisiren reinigt.

Glänzende farblose Nadeln, die bei 92° theilweis, bei 94° völlig schmelzen und bei 91° zur undurchsichtigen Masse erstarren.

			Rowney. Mittel.
36 C	216	76,86	76,44
N	14	4,98	4,88
35 H	35	12,45	12,70
2 O	16	5,71	5,98
$C^{36}NH^{35}O^2$	281	100,00	100,00

Isomer mit Oleamid.

Stammkern $C^{36}H^{36}$.

Stethal.

$$C^{36}H^{38}O^2 = C^{36}H^{36},H^2O^2.$$

Nicht in reinem Zustande erhalten. — Findet sich im Wallrath. S. VII, 1262.

Stearinsäure.

$$C^{36}H^{36}O^{4} = C^{36}H^{36},O^{4}.$$

Chevreul. *Ann. Chim.* 88, 225; *Schw.* 14, 420. — *Ann. Chim. Phys.* 2, 354 — *Ann. Chim. Phys.* 23, 19; *Schw.* 39, 175. — *Recherches sur les corps. gras.*
Braconnot. *Ann. Chim.* 93, 250.
Redtenbacher. *Ann. Pharm.* 35, 46.
Bromeis. *Ann. Pharm.* 35, 86; 37, 303.
Stenhouse. *Ann. Pharm.* 36, 57.
Erdmann. *J. pr. Chem.* 25, 497.
Francis. *Ann. Pharm.* 42, 256; *Phil. Mag. J.* 21, 161.
Gottlieb. *Ann. Pharm.* 57, 35.
Laurent u. Gerhardt. *Compt. rend.* 28, 400; *Compt. chim.* 1849, 337; *Ann. Pharm.* 72, 272.
Hardwick. *Quart. J. Chem. Soc.* 2, 232; *Ann. Pharm.* 72, 268.
Crowder. *Phil. Mag.* (4) 4, 21; *J. pr. Chem.* 57, 292; *Pharm. Centr.* 1853, 2.
Heintz. An den VII, 1261 angegebenen Orten.
Berthelot. An den VII, 1267 angegebenen Orten.
Pebal. *Wien. Acad. Ber.* 13, 285; *Ann. Pharm.* 91, 138; *J. pr. Chem.* 63, 385; *Chem. Centr.* 1854, 810.

Talgsäure. — Acide stéarique. Vergl. die übrigen Synonyma VII, 1282 — *Geschichte* VII, 1267.

Vorkommen. Als Tristearin besonders in den festen Fetten verbreitet. Vergl. VII, 1300.

Besondere Erwähnung dürfte das folgende Vorkommen der Stearinsäure verdienen. An Aethal oder ähnliche Verbindungen gebunden im Wallrath (VII, 1264). — Im Marienbader Mineralmoor. Lehmann (*J. pr. Chem.* 65, 481); im Schweiss. Schottin (*Pharm. Viertelj.* 2, 57). Vergl. auch VIII, 170.

Bildung. 1. Bei der Verseifung des Tristearins. — 2. Beim Erhitzen von Stethal (VII, 1263) mit Kalk-Kalihydrat. Heintz. — Beim Erhitzen von Cerin mit Kalkkalihydrat nach Lewy (*Compt. rend.* 16, 677) und Gerhardt, nicht nach Brodie. Vergl. bei Cerotinsäure.

Darstellung. Nach Chevreul (VII, 1272), Heintz (VII, 1271). Ihre Reindarstellung nach Ersterem gelingt schwieriger, doch werden nach Heintz' Verfahren leicht Ester der fetten Säuren gebildet. Berthelot (*N. Ann. Chim. Phys.* 41, 220). Pebal verfährt wie Heintz, doch wendet er Bleizucker zur gebrochenen Fällung an, fällt kochend und kocht die Niederschläge noch 10 Minuten mit der Flüssigkeit, aber auch so erhielt er erst nach sehr lange fortgesetzter gebrochener Fällung reine Stearinsäure. — Stearinsäure wird am leichtesten aus Hammeltalg rein erhalten. Man verseift den Talg mit 1/4 bis 1/3 Aetzkali, zersetzt die Seife durch kochende Salzsäure, wäscht, löst die fetten Säuren (VII, 1304) in wenig heissem Weingeist, lässt anschiessen, presst aus und wiederholt das Umkrystallisiren mit verhältnissmässig grösseren Mengen Weingeist, bis der Schmelzpunkt der abgeschiedenen Säure bei 69°1 bis 69°2 liegt. Heintz. So liefert auch das ausgepresste Fett der Kokkelskörner reine Stearinsäure. Crowder. — Sheabutter (VII, 1300) ist das geeignetste Material zur Darstellung von Stearinsäure, H. L.

Buff, Oudemanns. Enthält gegen 70 Proc. davon auf 80 Proc. Oelsäure, aber keine andern festen Fettsäuren. Oudemanns (*J. pr. Chem.* 89, 215).

Eigenschaften. Krystallisirt aus Weingeist in perlglänzenden Nadeln und Blättchen, Chevreul, in Blättern. Heintz. Schmilzt bei 69°1 bis 69°2 zum farblosen Oel, das beim Erkalten zur weissen, feinschuppig-krystallischen Masse erstarrt, auf dem frischen Bruch blättrig-krystallisch. Heintz. Unreine Säure erstarrt nadlig oder wawellitartig. Der Schmelzpunct wurde von Chevreul bei 75° (Erstarrungspunct 70°,) von Duffy bei 68° (Erstarrungspunct 65,8°,) von Stenhouse bei 69°, Redtenbacher, Kopp u. A. bei 70°, von Hardwick bei 70°5 liegend gefunden. Pebal fand die reinste Säure bei 69°2 schmelzend. — Nach dem Schmelzen zerreiblich und fettig anzufühlen. Chevreul. Dehnt sich beim Erwärmen sehr stark aus, besonders im Moment des Schmelzens (um 11 Proc.) und zieht sich beim Erstarren so stark zusammen, dass gegossene Stücke löcherig erscheinen. Volum, das bei 0° = 1 gesetzt, bei 50° = 1,038, bei 60° = 1,054, bei 70° = 1,079, durch Schmelzen wird das Volum bei 70° zu 1,198. Spec. Gew. bei 9 bis 11° gleich dem des Wassers. H. Kopp (*Ann. Pharm.* 93, 184). — Kocht und destillirt im Vacuum, Chevreul, bei Anwendung von 15 bis 20 Gramm auch bei gewöhnlichem Luftdruck grösstentheils unverändert über. Laurent u. Gerhardt. Hardwick. Heintz. — Mehrstündiges Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 300 bis 330° verändert weder das Aussehen noch den Schmelzpunct der Stearinsäure, auch wird dabei kein Gas oder Wasser gebildet. Berthelot. Geschmack- und geruchlos, röthet in der Hitze Lackmustinctur, desgleichen in der Kälte, wenn sie in stärkerem Weingeist gelöst ist, worauf Wasser durch Fällung der Säure wieder blau färbt. Chevreul. Reagirt deutlich sauer. Heintz.

			Chevreul.	Redtenbacher.	Stenhouse.	Erdmann.	Hardwick.	Francis.
36 C	216	76,06	76,30	75,51	75,75	76,50	76,13	74,73
36 H	36	12,68	12,43	12,86	12,78	12,81	12,86	12,46
4 O	32	11,26	11,27	11,63	11,47	10,69	11,01	12,81
$C^{36}H^{36}O^4$	284	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	Crowder.	Gottlieb.	Laurent u. Gerhardt. a.	Laurent u. Gerhardt. b.	Heintz.	Pebal.
C	75,91	76,29	75,41	75,60	75,57 bis 75,88	75,84 b. 76,15
H	13,01	12,83	12,53	12,61	12,59 bis 12,85	12,83 b. 12,71
O	11,08	10,88	12,06	11,85		
	100,00	100,00	100,00	100,00		

Die Formeln $C^{35}H^{35}O^{3,5}$ (Chevreul), $C^{68}H^{68}O^7$ (Redtenbacher, Erdmann), $C^{68}H^{66}O^7$ (Stenhouse), $C^{38}H^{38}O^4$ (Gerhardt) wurden nacheinander für Stearinsäure aufgestellt; Laurent u. Gerhardt gaben die Formel $C^{34}H^{34}O^4$, nach welcher Stearinsäure mit Margarinsäure isomer wäre. Die obige Formel, zuerst von Hardwick für die aus Bassiaöl ausgeschiedene Stearinsäure (Bassinsäure), dann von Crowder für Francis' Stearophansäure angenommen, wurde von Heintz als die der Stearinsäure zukommende erkannt.

Zersetzungen. 1. Werden 90 Gr. Stearinsäure der trocknen Destillation unterworfen, so geht die meiste Säure unverändert über, ein kleiner Theil zerfällt in Kohlensäure, Wasser und Stearon, ausserdem finden sich im Destillat Essigsäure, Buttersäure, eine fette Säure von niedrigerem Schmelzpunct als Stearinsäure, und, wohl durch weitere Zersetzung des Stearons entstanden, Kohlenwasserstoffe der Formel C^nH^n und Ketone von grösserem Sauerstoffgehalt als Stearon. Der schwarzbraune Rückstand in der Retorte hält noch Stearon, aber kaum fette Säuren. HEINTZ.

CHEVREUL fand im Destillat 96 Proc. unveränderte Stearinsäure, wenig flüchtige Säure, braunes brenzliches Oel, Spuren von Essigsäure und Sebacylsäure; Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas entwichen beim Destilliren. Es entsteht nach REDTENBACHER keine Sebacylsäure, die nur bei Gegenwart von Oelsäure auftritt, aber ausser einer fetten Säure von 60 bis 61° Schmelzpunct (die REDTENBACHER für Margarinsäure hielt) werden Margaron (vergl. beim Stearon) und ein brenzliches Oel erhalten. Bindet man die fette Säure an Kalk, erschöpft das Kalksalz mit Aether, lässt das Margaron möglichst auskrystallisiren und den Aether verdunsten, so bleibt das brenzliche Oel zurück. Durch Rectificiren gereinigt, hält es im Mittel 83,97 Proc. C, 14,13 H, ist also (der Hauptmenge nach) ein Kohlenwasserstoff, gleiche Atome Kohle und Wasserstoff haltend und wohl Ceten. REDTENBACHER. HEINTZ erhielt wässriges, öliges und festes Destillat. Das Oel ging bei 150° über, war farblos, dünnflüssig, bei 0° nicht erstarrend und hielt im Mittel 83,96 Proc. C, 14,19 H. Es ist also mit REDTENBACHER für einen Kohlenwasserstoff zu halten, aber gemengt mit einem Keton einer Säure von kleinerem Atomgewicht als Stearinsäure. HEINTZ. Das feste Destillat wurde mit Kalkhydrat zur Seife gemischt und diese mit Aether erschöpft, wo stearinsaurer Kalk mit wenig Kalksalz einer leichter schmelzbaren Säure zurückblieb. Der Aether setzte beim Abdestilliren Stearon ab, dann ein weiches schmieriges Gemenge, endlich bleibt ein Oel, das wenig über 0° erstarrt. Von diesem geht beim Destilliren ein Theil (a) zwischen 273 und 293°, ein 2. Theil (b) zwischen 293 und 309° über, der Rückstand in der Retorte ist bei Mittelwärme fest. a scheidet bei 0° wenig, b viel Blätter aus, letzterer Antheil hält im Mittel 84,94 Proc. C, 14,20 H und 0,86 O, ist also ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen C^nH^n und Ketonen. HEINTZ.

2. Mit Platinschwamm gemengte Stearinsäure bildet im *Sauerstoffgase* bei 100° Kohlensäure und wird noch unter 200° völlig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt. REISET u. MILLON (*N. Ann. Chim. Phys.* 8, 285; *Ann. Pharm.* 48, 199). — Im Sauerstoffgase auf 280° erhitzte Stearinsäure entflammt sich mit glänzendem Licht. REISET u. MILLON. Sie verbrennt an der Luft auf ähnliche Weise wie Wachs. CHEVREUL. Verhält sich gegen Ozon wie Palmitinsäure (VII, 1273). — 3. Beim Erwärmen mit *Chromsäure*, Schwefelsäure und Wasser werden Chromoxyd und eine bei 64—65° schmelzbare Säure erzeugt, aus deren weingeistiger Lösung anfangs unveränderte Stearinsäure, dann eine Säure von 59 bis 60° Schmelzpunct (REDTENBACHER's Margarinsäure) anschiesst. REDTENBACHER. — 4. Durch *übermangansaures Kali* werden stearinsaures und kohlensaures Salz gebildet. CLOËZ u. GUIGNET (*Compt. rend.* 46, 1110).

5. *Salpetersäure* erzeugt aus Stearinsäure kleine Mengen flüchtiger Säuren, die sich der unverändert gebliebenen Stearinsäure beimengen und ihren Schmelzpunct erniedrigen. HEINTZ. Erwärmt

man Stearinsäure mit 2 bis 3 Th. Salpetersäure, so findet nach 1/2 Stunde heftige Einwirkung statt, bei welcher Stickoxydgas und stechende Gase entweichen, die geschmolzene Säure wird zur zähen schäumenden Masse, dann wieder klar und dünnflüssig und erstarrt jetzt beim Erkalten zur talgartigen Masse von 35 bis 45° Schmelzpunct. Diese Masse hält nach BROMEIS Margarinsäure (Schmelzpunct 60°5; 74,05 C, 12,58 H; im Silbersalze 53,48 C, 8,80 H, 28,22 Ag), $C^{34}H^{34}O^{4}$, und bei Anwendung von roher Stearinsäure ein aus der Oelsäure stammendes Oel, das mit Kali blutroth wird. BROMEIS (*Ann. Pharm.* 35, 86). Bei mehrtägigem Behandeln mit Salpetersäure verschwindet die Stearinsäure vollständig unter Bildung von Korksäure und Bernsteinsäure (V, 253). BROMEIS. Später erhielt BROMEIS (*Ann. Pharm.* 37, 303) auch Azoleïnsäure aus Stearinsäure. Vergl. bei Oelsäure. Azelaïnsäure (VII, 1501) wird aus Stearinsäure nicht erhalten. ARPPE.

6. Beim Zusammenschmelzen von Stearinsäure mit wasserfreier *Phosphorsäure* wird eine gelbe Masse erhalten, der bei gleicher Behandlung von Margarinsäure (VII, 1274) erzeugten ähnlich, doch weniger gefärbt. Sie schmilzt nach Abscheidung der unzersetzten Stearinsäure bei 54 bis 60°, hält im Mittel 80,4 Proc. C, 12,9 H und 6,7 O ($C^{36}H^{34}O^{2}$ = 81,2 Proc. C, 12,77 H und 6,03 O) und wird durch heisse Salpetersäure zu einer spröden, wachsartigen Masse mit 77,25 Proc. C, 12,22 H und 10,53 O. ERDMANN (*J. pr. Chem.* 25, 500).

7. Trocknes *Chlorgas* erzeugt bei 100° Chlorstearinsäure. HARDWICK. — 7a. *Brom* bildet beim Erhitzen mit Stearinsäure und Wasser im zugeschmolzenen Rohre eine dunkelbraune Flüssigkeit, die sich bei 100° nicht merklich verändert, bei 130 bis 140° langsam in ein gelbes öliges Gemenge von Brom- und Bibromstearinsäure verwandelt, dem unveränderte Stearinsäure beigemengt bleibt. Bildung der Bromstearinsäure: $C^{36}H^{36}O^{4} + 2\ Br = C^{36}BrH^{35}O^{4} + HBr$. Bei Anwendung von mehr als 2 At. Br. auf 1 At. Stearinsäure wird viel Bibromstearinsäure gebildet, doch bleibt auch dann ein Theil der Stearinsäure unverändert. — Erhitzt man über 140°, so bleibt die Masse braun oder scheidet Kohle aus. OUDEMANNS (*J. pr. Chem.* 89, 193). Stearinsäure wird durch *Jod* nicht, durch (feuchtes?) *Brom* und *Chlor* wenig angegriffen, ohne Bildung von Wasserstoffsäuren. LEFORT (*N. J. Pharm.* 24, 113). — 8. *Fünffachchlorphosphor*, bei mässiger Wärme mit Stearinsäure zusammengebracht, bildet eine farblose Masse, die sich bald auf 150° erhitzt, bräunt und schwärzt. Beim Destilliren gehen Salzsäure, wenig Wasser, ein Kohlenwasserstoff, Stearinsäure und ein festes Product über, weniger löslich in Weingeist als Stearinsäure. CHIOZZA (*Gerhardt Traité*, 2, 851). — 9. Stearinsaures Kali erwärmt sich schwach mit überschüssiger *Chlorphosphorsäure* und quillt bei 150° zur dunkeln Gallerte auf, vielleicht Chlorstearyl bildend, da das Product mit Weingeist Stearinvinester erzeugt. PEBAL. — 11. Erhitzt man Stearinsäure mit ihrem Gewicht *Schwefel*, so werden eine Spur Hydrothion und dieselben Producte erhalten, welche Stearinsäure beim Erhitzen für sich liefert. ANDERSON (*Ann. Pharm.* 63, 373). — 11. Die Säure wird bei mehrstündigem Erhitzen mit *Vitriolöl* bis zu 100° unter Entwicklung schwefliger Säure zersetzt und bei höherer Temperatur verkohlt. CHEVREUL.

12. Bei der trocknen Destillation von stearinsaurem *Kalk* entweichen Sumpfgas und Vinegas (oder mit letzterem gleich zusammengesetzte Gase), es geht ein Gemenge von viel Stearon mit kleinen Mengen anderer Ketone über, während kohlensaurer Kalk zurückbleibt. Das Destillat hält keine fette Säure. HEINTZ. Vergl. auch bei Stearon.

13. Beim Destilliren mit überschüssigem *Anilin* wird Stearinanilid erhalten. PEBAL. Dagegen krystallisirt Stearinsäure aus der weingeistigen und mit Anilin versetzten Lösung unverändert. PEBAL.

14. Stearinsäure bildet beim Erhitzen mit *Holzgeist*, *Weingeist* und den *homologen Alkoholarten*, mit *Quercit*, *Pinit* und anderen *Kohlehydraten*, mit *Glycerin*, *Orcin*, *Opianyl*, *Erythroglucin* und *Cholesterin* esterartige Verbindungen, die unter Austritt von Wasser aus der Säure und aus dem 2. Körper erzeugt werden. Vergl. das Nähere bei den einzelnen Verbindungen, über die Bildung der Glyceride auch VII, 1275. — Sie bildet bei 36-stündigem Erhitzen mit *Pyrogallsäure* (V, 800) auf 200° eine krystallisirbare Verbindung. RÖSING (*Compt. rend.* 44, 1149; *J. pr. Chem.* 71, 325).

Verbindungen. Die Stearinsäure ist in *Wasser* unauflöslich.

Sie löst sich bei 20° zum Theil und ohne Färbung in 10 Th. *Vitriolöl*, während sich in der Ruhe der ungelöste Theil in Nadeln verwandelt; aus der Lösung fällt Wasser die Stearinsäure in weissen Flocken. Beim Erwärmen bilden sich zwei Schichten gelblicher Lösung, von denen die oberste am meisten Stearinsäure enthält und bei 44° zur weichen Masse gesteht; die untere setzt erst bei 12° langsam die Stearinsäure in aus Nadeln bestehenden Kugeln ab, sowie auch Wasser aus ihr nur wenig Säure fällt. CHEVREUL.

Stearinsaure Salze. Stearinsäure löst sich in kaltem wässrigen kohlensauren Alkali, wohl durch Bildung von zweifach-kohlensaurem Salz, und treibt erst gegen 100° die Kohlensäure aus, einfach-saures Salz erzeugend; dagegen werden die stearinsauren Salze durch die meisten übrigen Säuren zersetzt, wobei sich in der Wärme die ausgeschiedene Säure als Oel erhebt. Die stearinsauren Salze haben die Beschaffenheit harter Seifen und Pflaster und sind meistens in Wasser unlöslich.

Stearinsaures Ammoniak. — Geschmolzene oder feste Stearinsäure verschluckt ohne Abscheidung von Wasser Ammoniakgas, nach einem Monat, wo die Absorption aufhört, auf 100 Th. Säure 6,68 Th. (1 At. NH^3 = 5,9 Th.) betragend. Die Verbindung ist fest, weiss, geruchlos, von alkalischem Geschmack, im Vacuum sublimirbar, wobei Ammoniak frei, aber beim Erkalten wieder aufgenommen wird. Beim Erhitzen im lufthaltigen Gefäss wird unter Entwicklung von Ammoniak und Wasser ein Sublimat von saurem Salz mit brenzlichem Oel erhalten. Das neutrale Salz löst sich bei abgehaltener Luft in erhitztem Wasser, besonders in ammoniakhaltigem; beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung perlglänzende Blätter von saurem Salz. CHEVREUL. Aus der Lösung von Stearin-

säure in heissem, verdünntem Ammoniakwasser schiessen beim Erkalten kleine Nadeln an; nach einigem Erhitzen trübt sich die Lösung und wird dann auch durch Ammoniak nicht wieder klar. Die Nadeln lösen sich in Weingeist und Aether. CROWDER.

Stearinsaures Kali. — A. *Einfach.* — Scheidet sich aus der Lösung von 1 Th. Stearinsäure und 1 Th. Kalihydrat in 10 Th. heissem Wasser beim Erkalten in weissen undurchsichtigen Krümchen, die durch Pressen, Auflösen in 18 Th. Weingeist von 0,821 spec. Gew. und Auswaschen der angeschossenen Nadeln mit kaltem Weingeist gereinigt werden. CHEVREUL. Wird auch aus kohlensaurem Kali und Stearinsäure wie myristinsaures Kali (VII, 1141) erhalten. CROWDER. — Glänzende, zarte Nadeln, Schuppen und Blättchen, stellt vereinigt eine harte Seife dar; von schwach alkalischem Geschmack. CHEVREUL.

Nimmt an gesättigt feuchter Luft $^1/_{10}$ seines Gewichts an Wasser auf. 1 Th. Salz bildet mit 10 Th. kaltem Wasser einen undurchsichtigen Schleim, der bei 99° schmilzt, beim Erkalten zum perlglänzenden Schleim gesteht. 1 Th. Salz löst sich völlig in 25 Th. kochendem Wasser zu einer, noch bei 92° wasserhellen Flüssigkeit, die beim Erkalten zur perlglänzenden Masse gesteht.

Die Lösung von 1 Th. Salz in 100 Th. heissem Wasser setzt beim Erkalten ein Gemisch von einfach- und 2-fach-saurem stearinsaurem Kali ab, während $^1/_4$ sämmtlichen Kalis im Wasser gelöst bleibt. Die Lösung des Salzes in Weingeist oder in 20 Th. kochenden Wassers lässt, wenn sie mit 1000 Th. kochendem oder mit 5000 kaltem Wasser gemischt wird, alle Stearinsäure als 2-fach-saures Salz fallen, während die Hälfte des Kalis im Wasser gelöst bleibt. Ebenso verwandelt sich das einfachsaure Salz beim Uebergiessen mit 5000 Th. kaltem Wasser, ohne einen Schleim zu bilden, durch Verlust der Hälfte des Kalis in 2-fach-saures Salz; in diesen Fällen hält das alkalische Wasser eine Spur Stearinsäure gelöst. CHEVREUL. — Löst sich in 231 Th. Weingeist von 0,794 spec. Gew. bei 10°, in 10 Th. bei 66°, letztere Lösung trübt sich bei 55° und gesteht bei 38°. Löst sich in 6,7 Th. kochendem Weingeist von 0,794 spec. Gew. zu einer beim Erkalten gallertartig gerinnenden Flüssigkeit. CHEVREUL. Löst sich in Aetherweingeist, daraus krystallisirend. CROWDER. HARDWICK. Kochender Aether entzieht dem einfach-sauren Salz etwas Stearinsäure, eine an Kali reichere Verbindung ungelöst lassend. CHEVREUL.

			CHEVREUL. Mittel.
$C^{36}H^{35}O^3$	275	85,35	
KO	47,2	14,65	15,19
$C^{36}H^{35}KO^4$	322,2	100,00	

B. *Zweifach.* — *Matière nacrée* von CHEVREUL. — Bildung VII, 1529; Darstellung VII, 1272. — Zarte, weisse, perlglänzende Blättchen, geschmacklos, bei 100° erweichend. Die Lösung in absolutem Wein-

geist röthet auf Zusatz von etwas Wasser Lackmus, während mehr Wasser durch Fällung zweifach-sauren Salzes Bläuung bewirkt. — Kaltes Wasser löst in einem Monat sehr wenig Kali und eine Spur Stearinsäure. Löst sich in 318 Th. Weingeist von 0,834, in 278 Th. von 0,794 spec. Gew. bei 24°, in 3,7 Th. kochendem; die Lösung krystallisirt beim Erkalten und wird durch Wasser unter Ausscheidung von dreifach-saurem Salz gefällt. Löst sich theilweis in kochendem Aether, beim Erkalten fällt einfach-saures Salz nieder, während Stearinsäure gelöst bleibt. CHEVREUL.

			CHEVREUL.
$C^{72}H^{71}O^7$	559	92,22	
KO	47,2	7,78	8,07
$C^{36}H^{35}KO^4,C^{36}H^{36}O^4$	606,2	100,00	

C. *Dreifach und vierfach?* — Das zweifach-stearinsaure Kali bildet mit 1000 Th. kochendem Wasser ein durch suspendirtes dreifach-saures Salz milchig getrübte und schleimige Lösung von einfach-saurem Salz, indem sich von 2 At. zweifach-saurem Salz 1 At. Kali mit 3 At. Stearinsäure und 1 At. Kali mit 1 At. Stearinsäure vereinigt. Diese Lösung wird bei 75° durchscheinender und dünnflüssiger, beim Erkälten auf 67° setzt sie einige durchscheinende Flocken, bei 59 bis 26° perlglänzende Schuppen von zweifach-saurem Salz ab, das durch Zersetzung des in der Hitze entstandenen einfach-sauren gebildet wird und sich dem dreifach-sauren Salze beimengt. Dieser gemengte Niederschlag hält auf 100 Th. Stearinsäure 6,18 Th. Kali (5 At. Stearinsäure, 2 At. Kali = 6,73 Th.), er schmilzt unter 100° und gesteht dann bei 75 bis 71° zum durchscheinenden Wachs. Seine Lösung in heissem Weingeist lässt beim Erkalten zweifach-saures Salz anschiessen; dagegen tritt er, mit 1000 Th. Wasser gekocht, an dieses noch Kali ab und wird zu vierfach-stearinsaurem Kali, auf 100 Th. Säure 4,47 Th. Kali (Rechn. 3,97 Th. KO) haltend, in der Wärme zum Oel schmelzend, welches beim Erkalten zur weissen, in Wasser aufschwellenden Masse gesteht. CHEVREUL.

Stearinsaures Natron. — Stearinsäure bildet beim Schütteln und Erwärmen mit wässrigem halb-phosphorsauren Natron eine Emulsion, die sich beim Kochen durch Bildung von stearinsaurem Natron klärt. MARCET (*N. Arch. ph. nat.* 1, 192; *Lieb. Kopp* 1858, 306).

A. *Einfach.* — Man erhitzt 20 Th. Stearinsäure mit 13 Th. Natron und 300 Th. Wasser, presst die beim Erkalten entstandene krümliche Masse, trocknet sie an der Sonne und krystallisirt aus der 25-fachen Menge kochendem Weingeist um. CHEVREUL. Wird auch wie myristinsaures Natron erhalten (VII, 1141). — Glänzende Blätter oder durchscheinende, sehr harte Seife. CHEVREUL. Krystallisches Gewebe, aus langen, stark perlglänzenden Säulen gebildet. FRANCIS. Erst über 100° schmelzbar, zuerst geschmacklos, dann alkalisch schmeckend. CHEVREUL.

Zieht an gesättigt feuchter Luft bei 12° in 6 Tagen 7,5 Proc. Wasser an, dann nicht merklich mehr. Mit 600 Th. kaltem Wasser übergossen wird es erst in 14 Tagen durch Aufnahme von Wasser undurchsichtiger und tritt an das Wasser eine Spur Kali ab. Bildet mit 10 Th. Wasser bei 90° eine dicke, fast durchsichtige Lösung, die bei 62° zur weissen festen Masse gesteht; diese, noch mit 40 Th. Wasser erhitzt, bildet eine noch unter 100° filtrirbare Lösung; diese, noch mit 2000 Th. Wasser versetzt, scheidet beim Erkalten

zweifach-saures Salz ab, während im Wasser die Hälfte des Natrons nebst einer Spur Stearinsäure gelöst bleiben. — Löst sich in 499 Th. Weingeist von 0,821 bei 10°, in 20 Th. kochendem; letztere Lösung trübt sich bei 70° und gesteht beim Erkalten zu einer erst durchscheinenden, dann durch Bildung vieler glänzenden Krystalle undurchsichtig werdenden und sich zusammenziehenden Gallerte. — Kochender Aether entzieht dem Salze etwas Stearinsäure nebst einer Spur Natron und gibt beim Erkalten einen geringen Bodensatz. CHEVREUL.

			CHEVREUL. Mittel.	REDTENB.	CROWDER. Mittel.	HEINTZ. Mittel.
36 C	216	70,58		68,50		
35 H	35	11,43		11,24		
3 O	24	7,86		8,79		
NaO	31	10,13	10,98	10,48	10,15	10,08
$C^{36}H^{35}NaO^4$	306	100,00		100,00		

B. *Zweifach*. — Die aus 5 Th. Schweineschmalz und 3 Th. Natron bereitete Seife schwillt beim Erwärmen mit vielem Wasser auf, löst sich zuletzt gänzlich und scheidet beim Erkalten 2-fach-stearinsaures Natron als durchscheinende Gallerte ab. — Man lässt die Lösung von einfach-stearinsaurem Salz in 2000 Th. kochendem Wasser erkalten, sammelt den Niederschlag und lässt ihn nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen aus kochendem Weingeist krystallisiren. — Trocknet auf dem Filter zur etwas perlglänzenden, weissen, durchscheinenden, geschmacklosen Haut ein, leichter schmelzbar als A. — Löst sich nicht in Wasser, leicht in heissem Weingeist, die Lösung röthet Lackmus, doch stellt Wasser, durch Fällung des Salzes, die Farbe wieder her. CHEVREUL.

			CHEVREUL.
$C^{72}H^{71}O^{7}$	559	94,75	
NaO	31	5,25	5,67
$C^{36}H^{35}NaO^4,C^{36}H^{36}O^4$	590	100,00	

Stearinsaurer Baryt. — 1. Man digerirt Stearinsäure mit überschüssigem, kochend hinzu filtrirten Barytwasser 2 Stunden lang bei verschlossener Flasche und befreit die niedergefallene Seife durch Abgiessen der Flüssigkeit und Auskochen mit Wasser vom überschüssigen Baryt, dann durch kochenden Weingeist von etwa unverbunden gebliebener Stearinsäure. CHEVREUL. — 2. Man fällt stearinsaures Natron mit essigsaurem Baryt, wäscht den Niederschlag nach einander mit Weingeist, Wasser, essigsäurehaltigem Wasser und mit heissem Weingeist. HEINTZ. Nach 1 weisses, schmelzbares, geschmackloses Pulver, nach 2 mikrokrystallischer, perlglänzender Niederschlag, nicht ohne Zersetzung schmelzbar. — Löst sich nicht in kochendem Wasser und kochendem Weingeist, CHEVREUL, nicht in Aether. CROWDER.

			HARDWICK.	CROWDER.	HEINTZ.
36 C	216	61,45	61,03	61,68	61,02
35 H	35	9,96	9,90	10,31	9,90
3 O	24	6,83	8,93	6,27	7,52
BaO	76,5	21,76	22,14	21,74	21,56
$C^{36}H^{35}BaO^4$	351,5	100,00	100,00	100,00	100,00

CHEVREUL fand 22,44, später 22,31 Proc. Baryt.

Stearinsaurer Strontian. — Wie das Barytsalz (1) zu erhalten. — Weisses, schmelzbares, geschmackloses Pulver. Löst sich nicht in Wasser, wenig in kochendem Weingeist. CHEVREUL.

			CHEVREUL.
$C^{36}H^{35}O^3$	275	84,10	
SrO	52	15,90	16,34
$C^{36}H^{35}SrO^4$	327	100,00	

Stearinsaurer Kalk. — Durch Fällen von salzsaurem Kalk mit kochendem stearinsauren Kali und Waschen des Niederschlages mit kochendem Wasser. Weisses, schmelzbares, geschmackloses Pulver. CHEVREUL.

			CHEVREUL. Mittel.
$C^{36}H^{35}O^3$	275	90,76	
CaO	28	9,24	9,96
$C^{36}H^{35}CaO^4$	303	100,00	

Stearinsaure Magnesia. — Wie myristinsaure Magnesia (VII, 1142) zu erhalten. Bildet nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist blendend weisse Flocken, aus mikroskopischen Blättchen bestehend, die zum leichten, schmelzbaren Pulver austrocknen. HEINTZ.

			HEINTZ.
36 C	216	73,20	73,00
35 H	35	11,87	11,99
3 O	24	8,14	8,46
MgO	20	6,79	6,55
$C^{36}H^{35}MgO^4$	295	100,00	100,00

Stearinsaures Bleioxyd. — Stearinsäure verliert beim Erhitzen mit 9 Th. Bleioxyd 3,4 Proc. Wasser. CHEVREUL (1 At. = 3,17 Proc.).

A. *Halb.* — Man kocht Stearinsäure bei abgehaltener Luft mit drittel-essigsaurem Bleioxyd und kocht die entstandene weisse, bei 100° flüssige, nach dem Erkalten durchsichtige und zerreibliche Seife zuerst mit Wasser, dann mit Weingeist aus. CHEVREUL.

			Chevreul.	
$C^{36}H^{35}O^3$	275	55,11		
2 PbO	224	44,89	45,58	46,0
$C^{36}H^{35}PbO^4,PbO$	499	100,00		

B. *Einfach.* — Man fällt salpetersaures Bleioxyd durch kochendes einfach-stearinsaures Kali. Chevreul. Heintz verfährt nach VII, 1142, Redtenbacher fällt mit Essigsäure versetzten Bleizucker mit dem weingeistigen Natronsalz. — Feines, amorphes, weisses Pulver, bei etwa 125° zur farblosen Flüssigkeit schmelzend, die zur undurchsichtigen amorphen Masse erstarrt. Heintz. Löst sich nicht in Aether. Gusserow.

			Redtenbacher.	Heintz. Mittel.
36 C	216	55,87	55,15	55,61
35 H	35	9,05	8,96	9,03
4 O	32	8,28	8,46	8,41
Pb	103,8	26,80	27,43	26,95
$C^{36}H^{35}PbO^4$	386,8	100,00	100,00	100,00

Chevreul fand 29,47 Proc. Bleioxyd (Rechnung 28,94 Proc. PbO).

Stearinsaures Kupferoxyd. — Hellblaues, voluminöses, amorphes Pulver. Schmilzt beim Erhitzen zur grünen Flüssigkeit, sich dabei leicht zersetzend. Heintz.

			Heintz.
36 C	216	68,64	68,45
35 H	35	11,12	11,20
3 O	24	7,63	7,79
CuO	40	12,61	12,56
$C^{36}H^{35}CuO^4$	315	100,00	100,00

Stearinsaures Quecksilberoxydul. — Lässt sich durch Erwärmen von Quecksilberoxydul mit Stearinsäure erhalten. Aus salpetersaurem Quecksilberoxydul fällt stearinsaures Kali weissen Niederschlag, der beim Trocknen grau wird und 42,52 Proc. Oxydul hält (1 At. = 43,06 Proc. Hg^2O). Schmilzt beim Erhitzen, wird dann zersetzt. Löst sich nicht in Wasser, nicht in kaltem, wenig in kochendem Weingeist, leicht in kaltem und kochendem Aether. Harff.

Stearinsaures Quecksilberoxyd. — Man erhitzt Quecksilberoxyd mit Stearinsäure unter Umrühren auf 100°, oder fällt salpetersaures Quecksilberoxyd mit stearinsaurem Kali, wo das Salz in Flocken niederfällt. Weiss, zwischen den Fingern erweichend, hält 29,19 Proc. Oxyd (1 At. = 28,2 Proc. HgO). Löst sich nicht in Wasser, wenig in kochendem Weingeist. Löst sich in kaltem und kochendem Aether. Harff (*N. Br. Arch.* 5, 310).

Stearinsaures Silberoxyd. — Man setzt die Lösung von 20 Gramm Natronsalz in 5 bis 6 Unzen starkem Weingeist zur Lösung von 12 bis 18 Gr. Silbersalpeter in ebensoviel Weingeist. Crowder. Amorpher, weisser Niederschlag, nach dem Trocknen sehr locker und stark electrisch. Wird im feuchten Zustande am Lichte

schwach purpurfarben, nach dem Trocknen lichtbeständig. Löst sich nicht in Wasser, Weingeist und Aether, leicht in wässrigem Ammoniak. FRANCIS. CROWDER.

			REDTENBACHER.	HARDWICK.	FRANCIS.	CROWDER.	HEINTZ.
36 C	216	55,24	54,30	54,82	53,72	55,53	54,90
35 H	35	8,95	9,01	9,08	8,83	9,15	9,03
4 O	32	8,19	8,08	8,49	8,60	7,76	8,45
Ag	108	27,62	28,61	27,61	28,85	27,56	27,62
$C^{36}H^{35}AgO^4$	391	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Hält 28,64 Proc., LAURENT u. GERHARDT, 27,54 Proc. Silber. PEBAL.

Die Säure löst sich nicht in flüssiger *Kohlensäure*. GORE. (*Chem. Soc. Qu. J.* 15, 163).

Stearinsäure löst sich in 40 Th. kaltem, in jeder Menge kochendem *Weingeist* von 0,794 spec. Gew. CHEVREUL. BRACONNOT. Die heisse Lösung von 1 Th. Stearinsäure in 1 Th. Weingeist von 0,794 spec. Gew. trübt sich erst bei 50°, setzt perlglänzende Schuppen ab und gesteht bei 45°. CHEVREUL.

Löst sich in 8,3 Th. kaltem, in jeder Menge heissem *Aether*, BRACONNOT; in 3¹/₃ Th. *Schwefelkohlenstoff* und in 4,55 Th. *Benzol* von 0,887 spec. Gew. bei 23°. A. VOGEL (*Dingl.* 164, 221.)

Stearinsäure mit Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure und Margarinsäure. — Gemenge dieser Säuren zeigen, wie GOTTLIEB bereits für Gemenge von Stearinsäure und CHEVREUL's Margarinsäure fand (*Vergl. Ann. Pharm.* 57, 37), die VII, 1143 angegebenen Verhältnisse und die in nachstehenden Tabellen aufgeführten Schmelzpuncte.

Nach HEINTZ.

1. *Stearinsäure und Laurinsäure* (VII, 512).

Ein Gemisch von:

Stearinsäure.	Laurinsäure.	schmilzt bei	Art des Erstarrens.
10	90	41°,5	unkrystallisch.
20	80	38°,5	unkrystallisch, warzenförmig.
30	70	43°,4	auf der Oberfläche glänzende kleine Krystallflächen.
40	60	50°,8	warzenförmig, unkrystallisch.
50	50	55°,8	kaum krystallisch, schwach körnig.
60	40	59°,0	deutlicher körnig, Anfang der schuppigen Krystallisation.
70	30	62°,0	etwas deutlicher körnig-schuppig.
80	20	64°,7	deutlich schuppig-krystallisch.
90	10	67°,0	ebenso.

2. *Stearinsäure und Myristinsäure* (VII, 1138).

Ein Gemisch von:

Stearinsäure.	Myristinsäure.	schmilzt bei	Art des Erstarrens.
10	90	51°,7	unkrystallisch opak.
20	80	47°,8	undeutlich unkrystallisch.
30	70	48°,2	blättrig-krystallisch.
40	60	50°,4	schön grossblättrig.
50	50	54°,5	unkrystallisch opak.
60	40	59°,8	weder Nadeln noch Blätter, Anfang der schuppigen Krysallisation.
70	30	62°,8	deutlicher schuppig.
80	20	65°	noch deutlicher schuppig.
90	10	67°,1	schuppig-krystallisch.

3. *Stearinsäure und Palmitinsäure* (VII, 1267).

Ein Gemisch von:

Stearinsäure.	Palmitinsäure.	schmilzt bei	erstarrt bei	Art des Erstarrens.
90	10	67°,2	62°,5	schuppig-krystallisch.
80	20	65°,3	60°,3	feinnadlig-krystallisch.
70	30	62°,9	59°,3	ebenso.
60	40	60°,3	56°,5	höckerig, unkrystallisch.
50	50	56°,6	55°	grossblättrig-krystallisch.
40	60	56°,3	54°,5	ebenso.
35	65	55°,6	54°,3	unkrystallisch, wellig, glänzend.
32,5	67,5	55°,2	54°	ebenso.
30	70	55°,1	54°	unkrystallisch, wellig, glanzlos.
20	80	57°,5	53°,8	kaum nadelig.
10	90	60°,1	54°,5	schön nadelig.

4. *Stearinsäure, Palmitinsäure und Myristinsäure.*

Der Schmelzpunct eines Gemenges von 32°,5 Proc. Palmitinsäure mit 67°,5 Proc. Myristinsäure, der bei 46°,2 liegt, sinkt noch tiefer herab, wenn man zu 20 Th. des Gemenges 1 bis 7 Th. Stearinsäure zufügt, und liegt bei Zusatz von

1	Thl.	Stearinsäure	bei	45°,2
2	„	„	„	44°,5
3	„	„	„	44°
4	„	„	„	43°,8
5	„	„	„	44°,6
6	„	„	„	45°,4
7	„	„	„	46°
8	„	„	„	46°,5

Diese Gemenge erstarren unkrystallisch. Heintz.

5. *Stearinsäure und Margarinsäure* (VII, 1377). — Mischungen beider Säuren schmelzen leichter als Stearinsäure, aber nur zum Theil wenig leichter als Margarinsäure, sie erstarren fast wie ungemengte Fettsäuren und verhalten sich also verschieden von den Mischungen der Stearinsäure mit Palmitinsäure. HEINTZ.

Ein Gemisch von

Stearinsäure.	Margarinsäure.	schmilzt bei	Art des Erstarrens.
10	90	59°,5	schuppig-krystallisch.
20	80	59°,8	ebenso, weniger ausgezeichnet.
30	70	60°,8	wie vorige Mischung.
40	60	61°,2	ebenso.
50	50	62°,0	ebenso, doch mehr perlglänzend.
60	40	63°,1	ebenso.
70	30	64°,7	ebenso.
80	20	66°,2	ebenso.
90	10	67°,6	schuppig-krystallisch.

Gepaarte Verbindungen des Stammkerns $C^{36}H^{36}$.

Stearinformester.

$$C^{38}H^{38}O^{4} = C^{2}H^{3}O,C^{36}H^{35}O^{3}.$$

LASSAIGNE. *Ann. Pharm.* 23, 169.
HANHART. *Compt. rend.* 47, 230; *J. pr. Chem.* 77, 5.

Stearinsäure-Methyläther. Talgholzäther.

1. Man erhitzt 1 Th. Holzgeist mit 1 Th. Vitriolöl und $^1/_2$ Th. Stearinsäure. — 2. Wird durch tagelanges Erhitzen von Stearinsäure mit Holzgeist auf 200° im zugeschmolzenen Rohr erhalten. Reinigung wie die der Glyceride (VII, 1276). — Schmilzt bei 38°. Neutral. HANHART.

Stearinvinester.

$$C^{40}H^{40}O^{4} = C^{4}H^{5}O,C^{36}H^{35}O^{3}.$$

LASSAIGNE. *J. Chim. méd.* 13, 369; *Ann. Pharm.* 23, 168.
REDTENBACHER. *Ann. Pharm.* 35, 51.
STENHOUSE. *Ann. Pharm.* 36, 58.
FRANCIS. *Ann. Pharm.* 42, 261.
CROWDER. *Phil. Mag.* (4) 21; *J. pr. Chem.* 57, 292.
HEINTZ. An den VII, 1261 angegebenen Orten.
DUFFY. *Chem. Soc. Qu. J.* 5, 197; *Ann. Pharm.* 88, 291.
PEBAL. *Ann. Pharm.* 91, 153.
BERTHELOT. An den VII, 1267 angegebenen Orten. — *Chimie organ.* 2, 83.
HANHART. *Compt. rend.* 47, 230; *Chem. Centr.* 1858, 676; *J. pr. Chem.* 77, 5.
BERTHELOT u. FLEURIEU. *N. Ann. Chim. Phys.* 67, 79; *Compt. rend.* 51, 1020; *Ann. Pharm. Suppl.* 1, 271; *Chem. Centr.* 1861, 230.

Talgäther. Stearinsaures Aethyloxyd. Stearophansäureäther.

Bildung. 1. Durch Erhitzen von Stearinsäure mit Weingeist auf 200°, kleine Mengen Ester werden schon (beim Kochen von Stearinsäure mit Weingeist, LASSAIGNE) bei 100° in 102 Stunden erzeugt. BERTHELOT. — 2. Durch Einleiten von Salzsäuregas in weingeistige Stearinsäure, REDTENBACHER; durch Erhitzen von weingeistiger Stearinsäure mit Essigsäure auf 100°, wo nach 102 Stunden alle Stearinsäure gebunden ist. BERTHELOT. — 3. Durch Einwirken von Weingeist auf das durch Erhitzen von Stearinsäure mit Fünffach-Chlorphosphor entstehende Product. PEBAL. — 4. Beim Kochen von Tristearin mit einer Lösung von Natrium in absolutem Weingeist, DUFFY, oder beim Erhitzen von Tristearin mit kleinen Mengen weingeistigen Kalis. BOUIS. (*Compt. rend.* 45, 35.)

Darstellung. Man leitet Salzsäuregas in weingeistige Stearinsäure, löst die beim Erkalten erstarrende Masse in kochendem Weingeist, giesst die Lösung in verdünntes, wässriges, kochendes kohlensaures Natron und reinigt den beim Erkalten ausgeschiedenen Vinester durch wiederholtes Lösen in kochendem Weingeist und Fällen mit wenig Wasser. HEINTZ. Der durch mehrtägiges Erhitzen von Stearinsäure mit Weingeist auf 200° im zugeschmolzenen Rohr erhaltene Vinester ist wie Palmitin (VII, 1276) zu reinigen. HANHART.

Eigenschaften. Krystallische Masse, halbdurchsichtig und weissem Wachs ähnlich. Schmilzt bei 33°,7, DUFFY, HEINTZ; 27° LASSAIGNE, 30 bis 31° REDTENBACHER, 31° HANHART, 32° FRANCIS, 32°,9 PEBAL, 33°,3 CROWDER. Erstarrt zur durchscheinenden, DUFFY, zur krystallischen, anfangs weichen, dann erhärtenden und spröde werdenden Masse. HEINTZ. Verflüchtigt sich etwas im Wasserbade, CROWDER, kocht bei 224° unter theilweiser Zersetzung, Kohle lassend. DUFFY. Geschmacklos, schmilzt auf der Zunge und erzeugt Gefühl von Kälte, CROWDER, schmeckt butterartig. FRANCIS. In der Kälte geruchlos, riecht schwach beim Erwärmen. FRANCIS.

			REDTENBACHER.	STENHOUSE.
40 C	240	76,92	76,13	76,30
40 H	40	12,82	12,85	12,92
4 O	32	10,26	11,02	10,78
$C^4H^5O,C^{36}H^{35}O^3$	312	100,00	100,00	100,00

FRANCIS.	CROWDER.	DUFFY.	PEBAL.	HEINTZ.
76,20	76,90	76,53	76,79	76,59
12,77	13,23	12,50	12,91	12,84
11,03	9,87	10,97	10,30	10,57
100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Beim *Erhitzen* vergl. oben. — 2. Wird durch *Wasser* bei 100° in 102 Stunden theilweis in Weingeist und Stearinsäure zerlegt, reichlicher durch eine Mischung von 1 Maass Essigsäure und 2—3 Maass Wasser, ohne dass im letzteren Falle Essigvinester erzeugt wird. BERTHELOT. — 3. Rauchende *Salzsäure* bildet bei 100° in 106 Stunden Chlorvinester und Stearinsäure.

BERTHELOT. — 4. Nicht durch wässriges, aber durch weingeistiges *Kali* zersetzbar. DUFFY. — 5. Wasserfreier *Baryt* zerlegt den Ester im zugeschmolzenen Rohr bei 200° vollständig; aus dem Product wird durch Zusatz von Wasser stearinsaurer Baryt und Weingeist erhalten. $C^{40}H^{40}O^4 + 2BaO = C^{36}H^{35}BaO^4 + C^4H^5BaO^2$. Es treten keine anderen Producte, insbesondere kein Vinäther auf. BERTHELOT u. FLEURIEU. — 6. Durch Erhitzen mit *Glycerin* auf 100° wird kein Stearin erzeugt, auch nicht bei Gegenwart von Salzsäure. BERTHELOT.

Löst sich sehr leicht in *Weingeist* und *Aether*, aus Weingeist, nicht aus Aether krystallisirend. DUFFY.

Distearinglycolester.

$$C^{76}H^{74}O^8 = C^4H^4O^2,2C^{36}H^{35}O^3.$$

WURTZ. *N. Ann. Chim. Phys.* 55, 436.

Glycol distéarique.

Wird durch Einwirkung von Zweifach-Bromvine (IV, 684) auf stearinsaures Silber erhalten. Man erschöpft das Product mit Aether, behandelt die ätherische Lösung mit Kalkhydrat und lässt das Filtrat freiwillig verdunsten.

Leichte, glänzende Blättchen von 76° Schmelzpunct, dem Tristearin gleichend.

			WURTZ.
76 C	456	76,76	76,25
74 H	74	12,46	12,69
8 O	64	10,78	11,06
$C^4H^4O^2,2C^{36}H^{35}O^3$	594	100,00	100,00

Monostearin.

$$C^{42}H^{42}O^8 = C^6H^7O^5,C^{36}H^{35}O^3.$$

BERTHELOT. *Chim. organ.* 2, 65; *N. Ann. Chim. Phys.* 41, 221.

Man erhitzt ein Gemenge von gleichen Theilen Stearinsäure und Glycerin 36 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 200°, erkältet und öffnet das Rohr, wo auf dem überschüssigen Glycerin eine feste Schicht schwimmt, die das Monostearin und unverbundene Stearinsäure hält. Man schmelzt diese Schicht, vermischt sie mit wenig Aether, dann mit gelöschtem Kalk und erhitzt 1/4 Stunde auf 100°, wodurch die Stearinsäure an Kalk gebunden wird. Durch Ausziehen mit Aether und Verdunsten wird das Monostearin erhalten. — Ein Gemenge von Stearinsäure und Glycerin im zugeschmolzenen Rohr 3 Monate bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, bildet ebenfalls sehr kleine Mengen Monostearin.

Eigenschaften. Sehr kleine, zu rundlichen Körnern vereinigte, weisse Nadeln, die bei 61° schmelzen und bei 60° zur harten und brüchigen, wachsartigen Masse erstarren. Neutral in weingeistiger Lösung. Im Vacuum unzersetzt flüchtig.

			Berthelot. Mittel.
42 C	252	70,4	70,4
42 H	42	11,7	12,3
8 O	64	17,9	17,3
$C^6H^7O^5,C^{36}H^{35}O^3$	358	100,0	100,0

Zersetzungen. Zersetzt sich beim *Erhitzen* im Rohr unter Bildung von Acroleïn. — Auf Platinblech verdampft ein Theil, der Rest färbt sich gelb und *verbrennt* mit weisser, sehr leuchtender Flamme. — Es zerfällt, wenn es 110 Stunden mit rauchender *Salzsäure* im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt wird, fast vollständig in Glycerin und Stearinsäure. Dabei entsteht eine Spur eines neutralen, flüssigen, chlorhaltigen Körpers. — Monostearin wird durch feuchtes *Bleioxyd* bei 100° in einigen Stunden zerlegt und liefert fast 25 Proc. Glycerin (Rechnung 25,56 Proc. $C^6H^8O^6$). — Wird durch weingeistige *Essigsäure* bei 100° in 26 Stunden nicht zersetzt.

Löst sich sehr wenig in kaltem *Aether*.

Distearin.

$$C^{78}H^{78}O^{12} = C^6H^8O^6,2C^{36}H^{35}O^3.$$

Berthelot. *Chimie organ.* 2, 67; *N. Ann. Chim. Phys.* 41, 226.

Bildung u. Darstellung. 1. Man erhitzt 1 Th. Monostearin mit 3 Th. Stearinsäure 3 Stunden auf 260°. — 2. Man erhitzt Stearinsäure mit gleichviel Glycerin 114 Stunden auf 100°, oder 7 Stunden auf 275°. — 3. Man erhitzt Stearin der natürlichen Fette mit überschüssigem Glycerin 22 Stunden auf 200°. Abscheidung wie die des Monostearins (VII, 1538).

Weisse, mikroskopische Blättchen, die bei 58° schmelzen, bei 55° wie Monostearin erstarren. Wird aus Aether bei freiwilligem Verdunsten in Nadeln erhalten. Neutral. — Durch feuchtes Bleioxyd bei 100° zerlegbar.

			Berthelot.
78 C	468	72,9	72,0 bis 73,8
78 H	78	12,1	12,2 „ 12,5
12 O	96	15,0	
$C^6H^8O^6,2C^{36}H^{35}O^3$	642	100,0	

Tristearin.

$$C^{114}H^{110}O^{12} = C^6H^5O^3,3C^{36}H^{35}O^3.$$

Chevreul. *Recherches sur les corps gras.*
Braconnot. *Ann. Chim.* 93, 225.
A Vogel. *Ann. Chim.* 58, 154.
Lecanu. *Ann. Chim. Phys.* 55, 192; *J. Pharm.* 20, 323; *Ann. Pharm.* 12, 25; Ausz. *Pogg.* 31, 638.
Liebig u. Pelouze. *Ann. Pharm.* 19, 264.
Redtenbacher. *Ann. Pharm.* 35, 195.

FRANCIS. *Ann. Pharm.* 42, 254; *Phil. Ann.* 21, 161.
ARZBÄCHER. *Ann. Pharm.* 70, 239; *Pharm. Centr.* 1849, 585.
HEINTZ. An den VII, 1261 unter 1, 2, 5 und 9 angegebenen Orten.
DUFFY. *Chem. Soc. Qu. J.* 5, 197; *J. pr. Chem.* 57, 335; Ausz. *Ann. Pharm.* 84, 291; *Lieb. Kopp* 1852, 507. — *Chem. Soc. Qu. J.* 5, 303; *J. pr. Chem.* 58, 358; *Lieb. Kopp* 1852, 511.
BERTHELOT. An den VII, 1267 angegebenen Orten. — *Chim. organ.* 2, 52 u. f.
H. KOPP. *Ann. Pharm.* 93, 194; *Lieb. Kopp* 1855, 43.
BOUIS. *Compt. rend.* 45, 35; *J. pr. Chem.* 72, 308; *Lieb. Kopp* 1857, 357.
BOUIS u. PIMENTEL. *Compt. rend.* 44, 1355; *J. pr. Chem.* 73, 176; *Lieb. Kopp* 1857, 356.

Talgfett. Stearin oder *Substance grasse* von CHEVREUL; *Suif absolu* von BRACONNOT. — Von CHEVREUL 1814, doch unrein erhalten, reiner von BRACONNOT und LECANU dargestellt. BERTHELOT's Untersuchungen erwiesen die Einerleiheit des Stearins der natürlichen Fette mit Tristearin.

Vorkommen. In vielen Fetten, besonders in den festen Talg- und Schmalzarten des Thierreichs. Vergl. VII, 1300. — FRANCIS' *Stearophanin* zerfällt beim Verseifen ebenfalls in Stearinsäure und Glycerin, aber zeigt vom Tristearin weit abweichenden Schmelzpunct. Vergl. VII, 1306.

Darstellung. Man erhitzt Monostearin 3 Stunden lang mit seinem 15- bis 20-fachem Gewicht Stearinsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 270° und reinigt das Product wie beim Monostearin. BERTHELOT. HEINTZ erhitzt Stearinsäure mit Glycerin 24 Stunden auf 200° im mit Kohlensäuregas gefüllten und zugeschmolzenen Rohre, öffnet, giesst das Glycerin ab, bindet freie Stearinsäure durch Behandeln mit Aether und Kalk, entzieht der Masse die Glyceride durch kochenden Aether und erhält so ein Gemenge, welches schon Tristearin hält. Dieses wird durch 8-stündiges Erhitzen mit viel überschüssiger Stearinsäure auf 270° in Tristearin verwandelt, dem man die unverbundene Säure entzieht.

CHEVREUL's Stearin wird aus Hammeltalg durch Auflösen in kochendem Weingeist und Umkrystallisiren des Angeschossenen, so lange der Schmelzpunct noch steigt, erhalten. Reiner als dieses ist BRACONNOT's Stearin, durch Umschmelzen von Hammeltalg mit Terpenthinöl erhalten, noch reiner das von LECANU, welcher Hammeltalg im Wasserbade schmelzt, unter Umrühren gleichviel Aether hinzufügt, nach dem Erkalten presst und so lange umkrystallisirt, bis der Schmelzpunct bei 62° liegt. Durch Umkrystallisiren aus kleinen Mengen Aether kann jetzt der Schmelzpunct anscheinend nicht mehr gesteigert werden, doch gelingt dieses, wenn man aus der 10- bis 100-fachen Menge Aether wiederholt umkrystallisirt. Das Stearin erreicht dann nach 32 Krystallisationen den Schmelzpunct von 69°7, DUFFY, aber ist auch jetzt noch ein Gemenge von Tripalmitin mit Tristearin, HEINTZ, wie sein Schmelzpunct und derjenige der beim Verseifen abgeschiedenen Säuren (= 66°5) zeigt. Dieser letztere liegt für CHEVREUL's Stearin von 44° Erstarrungspunct bei 53°, für BRACONNOT's Stearin von 61° Schmelzpunct bei 62°5, für LECANU's St. von 62° Schmelzpunct bei 66°, für das von LIEBIG u. PELOUZE von 60 bis 62° Schmelzpunct bei 64—65°, für das von HEINTZ von 62° Schmelzpunct bei 64°. Ein von REDTENBACHER nach LECANU's Weise dargestelltes Stearin von 54° Schmelzpunct hielt noch Oleïn, da bei der trocknen Destillation Sebacylsäure auftrat, beim Verseifen lieferte es eine Säure von 65° Schmelzpunct. — Dagegen lässt sich nach BOUIS u. PIMENTEL aus dem Brindonistalg durch Umkrystallisiren reines Tristearin abscheiden, dessen aus der Seife geschiedene Säure den Schmelzpunct der Stearinsäure zeigt.

Eigenschaften. Weisse, perlglänzende, strahlige Warzen mit sehr feinen Nadeln. BOUIS u. PIMENTEL. Kleine, perlglänzende Blätt-

chen, dem Wallrathfett oder der Stearinsäure ähnlich. LECANU. — Geruchlos, geschmacklos, neutral; im Vacuum ohne Zersetzung flüchtig. CHEVREUL. Nichtleiter der Electricität. ROUSSEAU (*J. Pharm.* 9, 587).

Das Stearin der natürlichen Fette sowohl, wie das künstlich dargestellte zeigt 2 (oder 3) verschiedene Schmelzpuncte, indem es beim Erwärmen zuerst flüssig und durchsichtig, bei weiterer Zufuhr von Wärme wieder fest und undurchsichtig und endlich zum zweiten Male, nun aber dauernd flüssig wird. HEINTZ. DUFFY. KOPP. Es dehnt sich beim Erwärmen aus, zieht sich, indem es zum ersten Male vorübergehend schmilzt, um 2¼ Proc. zusammen, zeigt wiederum Zunahme des Volums in der Nähe des dauernden Schmelzpuncts und im Moment des zweiten Schmelzens Ausdehnung um 5 Proc. KOPP. — Für Tristearin liegt der erste vorübergehende Schmelzpunct bei 55°, der dauernde bei 71°6; Talgstearin schmilzt vorübergehend bei 51 bis 52°, dauernd bei 62°, bei 58° ist es ganz undurchsichtig. HEINTZ. Für reineres oder weniger reines Talgstearin werden etwas andere Temperaturen gefunden.

Diese Erscheinung beruht nicht auf einem Zerfallen des Tristearins in Distearin und freie Säure, da Weingeist von 56° aus demselben keine Stearinsäure aufnimmt. HEINTZ. Sie ist nach DUFFY durch Annahme von 3 Modificationen des Stearins zu erklären.

a. *Erste Modification.* Sie wird erhalten, wenn man Stearin von 69°7 Schmelzpunct auf 73°7 oder höher erhitzt und nun erkältet, wo es erst bei 51°7 erstarrt; ist unter 52° fest, aber schmilzt bei dieser Temperatur, indem sie in die zweite Modification übergeht. Strahlige Warzen von 0,9867 spec. Gew. bei 15°, 0,9600 bei 51°5, DUFFY, 0,987 bei 10°. H. KOPP.

b. *Zweite Modification.* Sie wird erhalten, wenn man Stearin der ersten Modification auf 52° oder einige Grade mehr einige Zeit erwärmt, bis die anfangs geschmolzene Masse wieder erstarrt ist. Blättrig, von 64°2 Schmelzpunct, 1,0101 spec. Gew. bei 15°. DUFFY.

c. *Dritte Modification.* Sie bildet die aus Aether anschiessenden Krystalle des Stearins, auch wird sie erhalten, wenn man Stearin auf 65 bis 66° erhitzt, wo es dann schon bei 62 bis 63° langsam zur undurchsichtigen, zerreiblichen Masse sehr krystallisch erstarrt und erst wieder bei 69°7 schmilzt. Spec. Gew. bei 15° = 1,0179; bei 51°5 = 1,009; bei 65°5 = 0,9931; bei 68°2 = 0,9746. DUFFY.

Spec. Gew. des flüssigen Stearins bei 65°5 = 0,9245. DUFFY. — DUFFY's zweite Modification wird aus reinem Stearin nicht erhalten, welches doch die erste und dritte auch nach mehrfachem Umkrystallisiren zeigt, daher sie nicht als solche zu betrachten ist. HEINTZ. — Talgstearin von 60° Schmelzpunct zeigt, das Volum bei 0° = 1 gesetzt, bei 50° in der 1. Modification das Volum = 1,031, in die 2. übergegangen = 1,008; das Volum vergrössert sich dann bis zum Schmelzen auf 1,076 und wird durch Schmelzen zu 1,129. H. KOPP.

Geschmolzenes Stearin erstarrt beim Erkälten zur sehr undeutlich krystallischen Masse, HEINTZ; zur blasigen Masse, die durchsichtige und mattweisse Stellen zeigt. BOUIS u. PIMENTEL. In geschmolzenem Talgstearin sinkt, bevor es erstarrt, die Temperatur auf einige Grade unter den Erstarrungspunct, aber steigt während des Erstarrens wieder auf 44°, CHEVREUL, 54°, LECANU, wobei es zur halbdurchsichtigen Masse mit ebener Oberfläche wird, deren zuletzt gestehender Mittelpunct strahlig krystallisirt. CHEVREUL.

			Chevreul.	Lecanu.	Liebig u. Pelouze.
114 C	684	76,85	77,7	76,91	74,52 bis 76,09
110 H	110	12,36	11,8	12,39	12,39 „ 12,32
12 O	96	10,79	10,5	10,70	
$C^6H^5O^3,3C^{36}H^{35}O^3$	890	100,00	100,0	100,00	

	Arzbächer.	Duffy. a.	Duffy. b.	Duffy. c.	Heintz. a.	Heintz. b.	Berthelot.
C	76,51	77,12	76,32	76,87	76,74	76,50	75,8
H	12,28	12,30	12,32	12,20	12,42	12,41	12,4
O	11,21	10,58	11,36	10,93	10,84	11,09	11,8
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Berthelot analysirte künstlich dargestelltes Tristearin. — Rindstalgstearin hält nach Arzbächer 78,74 Proc. C, Heintz (b) und Duffy (c) fanden es wie Hammeltalgstearin zusammengesetzt. Duffy untersuchte (a) Stearin von 62°5, und (b) von 69°7 Schmelzpunct. — Die Formel des Tristearins wurde von Berthelot aus den Verbindungsverhältnissen des Glycerins mit Säuren (VII, 1275) abgeleitet, nachdem Duffy gezeigt hatte, dass bei der Bildung von je 1 At. Stearinsäure aus Stearin 2 At. Kohle austreten. Nur Berthelot's Formel, nicht eine der früher (IV, 200) aufgestellten Formeln des Talgfetts, erklärt, wie bei seiner Verseifung die unten angegebenen Mengen Glycerin und Säure erhalten werden konnten.

Zersetzungen. 1. Bei der *trocknen Destillation* kocht Stearin, ohne sich merklich zu färben, verdampft zum Theil unzersetzt, zum Theil zerfällt es unter Bildung von Kohlensäure, gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffen, Acrol (V, 84), Essigsäure, Stearinsäure, Wasser und zurückbleibender Kohle. Chevreul fand auch Sebacylsäure, die aber nur bei Gehalt an Oleïn auftritt. Die Kohlenwasserstoffe sieden zwischen 190 und 245° und sind dem Vinegas polymer. Gerhardt (*Rev. scient.* 19, 11). Bussy u. Lecanu erhielten aus Talgfett dieselben Producte wie aus Trockenfett (VII, 1204), nur viel mehr feste Fettsäuren, auch bei raschem Destilliren wurde fast bis zu Ende der Destillation erstarrendes Destillat erhalten. Vergl. auch Dupuy (*J. Chim. méd,* 1, 378; *Ann. Chim. Phys.* 29, 319). Lecanu (*J. Chim. méd.* 1, 458). — 2. Verändert sich im reinen Zustande an der *Luft* nicht und wird im unreinen vielleicht nur dann ranzig, wenn es Oleïn oder Trockenfett beigemengt hält, und nicht so schnell wie diese. Chevreul. Wird Schweineschmalz an den Wänden eines mit Sauerstoff gefüllten Gefässes vertheilt und 3 Jahre bei abgehaltenem Sonnenlicht sich selbst überlassen, so verschluckt es das meiste Sauerstoffgas und erzeugt keine oder sehr wenig Kohlensäuregas. Es erscheint weiss, riecht stark ranzig und sauer und giebt an Wasser Capronsäure oder ähnliche Säuren, ferner Oelsäure, eine nicht flüchtige, in Wasser lösliche Säure und gelben Farbstoff ab. Der in Wasser unlösliche Theil des ranzigen Schweineschmalzes hält freie Oelsäure, Margarinsäure und Stearinsäure, neben gelbem Farbstoff und unveränderten Fetten. Chevreul (*Recherches* 453). — 3. Entwickelt beim *Verbrennen* lebhafteres Licht als Trocken- oder Oelfett. — 4. Wird durch Uebergiessen mit 100 Th. *Salpetersäure* von 1,28 spec. Gew. in der Kälte nicht verändert, bei einstündigem Kochen entweicht wenig Salpetergas; durch wiederholtes Destilliren und Zurückgiessen des Destillats, bis sich der Rückstand darin löst, und Abdampfen der Lösung werden Bernsteinsäure und

ein saures Oel, gelb, bitter und scharfschmeckend, erhalten. Chevreul. — 5. *Brom* und *Chlor* wirken leicht auf Stearin und bilden Producte; die leichter schmelzbar als Stearin und schwerer als Wasser sind, nach Lefort von der Formel $C^{74}Cl^4H^{66}O^8$ und $C^{76}Br^4H^{66}O^8$. Lefort (*Compt. rend.* 37, 28). *Jod* wirkt nicht verändernd. Lefort. — 6. *Salzsäure* erzeugt aus Ochsentalg Oelsäure und etwas Stearinsäure und lässt den Rest unverändert. Braconnot. — 7. Wird geschmolzenes Stearin mit $^1/_2$ Th. *Vitriolöl* gemischt und die röthliche Verbindung sogleich mit viel kochendem Wasser gewaschen, so wird Stearinsäure (und Oelsäure) erzeugt. Braconnot. 1 Th. Stearin färbt sich mit 10 Th. Vitriolöl sogleich gelb, nach 24 Stunden dunkler, diese Farbe auch dem Vitriolöl ertheilend, es erweicht dabei und entwickelt schweflige Säure, nach 8 Tagen bis zu 100° erhitzt, löst es sich unter Freiwerden von schwefliger Säure zur morgenrothen, durchsichtigen, dicklichen Flüssigkeit und verkohlt über 100° mit Aufbrausen, das durch Entweichen von schwefliger Säure entsteht. Chevreul. Ein Gemenge von Schweineschmalz mit gleichviel Vitriolöl einige Minuten auf 100° erhitzt und nach 8 Tagen mit Wasser verdünnt, gibt an dieses Glycerinschwefelsäure (IV, 180) ab. Chevreul. Verhält sich gegen Vitriolöl und Zuckerwasser wie Stearinsäure. Benecke.

8. Bei der schwieriger als beim Oleïn erfolgenden *Verseifung* (IV, 196) des Stearins werden 95,5 Proc. Stearinsäure und 10,22 Proc. Glycerin erzeugt. Heintz. $C^{114}H^{110}O^{12} + 6HO = C^6H^8O^6 + 3C^{36}H^{36}O^4$, Rechnung 10,34 Proc. Glycerin, 95,73 Proc. Stearinsäure. Vergl. IV, 200. Duffy erhielt aus Talgstearin 95,59 bis 95,76 Proc. Säure, Bouis u. Pimentel erhielten aus Brindoniastearin 95,72 Proc. Stearinsäure. — Stearin widersteht der Einwirkung des Kalkhydrats bei 100° einige Minuten. Berthelot. Es bildet bei 4-stündigem Erhitzen mit Bleioxyd und absolutem Weingeist im Wasserbade kein Bleipflaster. Duffy. Verseift man Stearin mit kleinen Mengen wässrigen Alkali's, so wird bei seiner Zerlegung weder Monostearin noch Distearin erzeugt. Bouis. — Fügt man zu ätherischem Stearin weingeistiges Kali, bis sich ein Niederschlag erzeugt, so verschwindet dieser beim Erhitzen der Flüssigkeit; die Lösung hält jetzt Stearinvinester und stearinsaures Kali, sie wird durch Säuren gefällt, indem sich ein Gemenge von Stearinvinester, freier Stearinsäure und von Tristearin ausscheidet. Der Vinester entsteht stets, wenn man zum vollständigen Binden der Stearinsäure ungenügendes weingeistiges Kali anwendet und schon bei 1 bis 2 Minuten langem Einwirken. Bouis. — 9. Beim Kochen mit weingeistigem *Ammoniak* wird es anscheinend nicht verändert. Duffy. — 10. Es bildet Stearinvinester, wenn es mit 3 At., nicht, wenn es mit 6 At. *Natrium* und absolutem *Weingeist* gekocht wird, und bei Anwendung von *Fuselöl* Stearinmylester. Duffy. — 11. Es ist nicht zersetzbar durch 106-stündiges Erhitzen mit weingeistiger *Essigsäure* auf 100°. Berthelot. — 12. Vermischt man Stearin mit *pankratischem Saft*, so wird eine Emulsion erhalten, in der bei 30 bis 40° und 1- bis 2-tägigem Stehen alles Stearin in Säure und Glycerin zerfällt. Bernard. Berthelot.

Stearin löst sich nicht merklich in *Weingeist* von 36° B. und selbst in solchem von 97 Proc. nicht in der Kälte, es löst sich reichlich in erhitztem Weingeist und fällt beim Erkalten in Flocken nieder. Lecanu. Von Chevreul's Talgfett vom Hammel lösen 100 Th. kochender Weingeist von 0,795 spec. Gew. 15,04 bis 16,07 Th., dieselbe Menge Weingeist löst 15,48 Th. Talgfett vom Ochsen, 17,65 bis 18,25 vom Schwein, 36 von der Gans. 100 Th. kochender Weingeist von 0,805 spec. Gew. lösen

6,63 Th. Talgfett, 100 Th. kochender Weingeist von 0,822 spec. Gew. lösen 1,45 Talgfett der Butter, beim Erkalten scheidet sich fast alles ab. CHEVREUL. Aus der weingeistigen Lösung niedergefallenes Talgfett hält auch nach langem Schmelzen Weingeist zurück. SAUSSURE.

Löst sich sehr reichlich in kochendem *Aether*, bei dessen Erkalten $^1/_{225}$ gelöst bleibt. LECANU. — Löst sich in erwärmtem *Aceton* reichlicher als in kaltem, beim Erkalten oder durch Wasser niederfallend. CHENEVIX. — Löst sich leicht in *flüchtigen Oelen*, lässt sich mit *Campher* zusammenschmelzen, auch mit *Trockenfett* und *Oelfett*. — Die Lösung von 1 Th. Stearin in 160 Th. Mandelöl nach dem Erkalten mit 170 Th. Aether versetzt, setzt weisse Flocken von Stearin ab, welches also durch fettes Oel nicht löslicher in Aether wird. LECANU.

Stearochlorhydrin.

$$C^{42}H^{41}ClO^{6} = C^{6}H^{6}ClO^{2},C^{36}H^{35}O^{2}.$$

BERTHELOT. *N. Ann. Chim. Phys.* 41, 304.

Sättigt man ein auf 100° erhitztes Gemenge von Stearinsäure und Glycerin mit Salzsäuregas, erhält einige Stunden bei 100° und lässt dann noch mehrere Tage oder Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so wird unter Austritt von Wasser eine Verbindung beider Säuren mit Glycerin gebildet. $C^{36}H^{36}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} + HCl = C^{42}H^{41}ClO^{6} + 4HO$. Diese trennt sich beim Neutralisiren mit Soda als Oelschicht, ist krystallisirbar und schmilzt nach wiederholtem Auflösen in Aether bei 28°.

			BERTHELOT.
42 C	252	66,93	65,0
41 H	41	10,89	11,9
Cl	35,5	9,43	11,1
6 O	48	12,75	12,0
$C^{6}H^{6}ClO^{2},C^{36}H^{35}O^{3}$	376,5	100,00	100,0

Stearinmylester.

$$C^{46}H^{46}O^{4} = C^{10}H^{11}O,C^{36}H^{35}O^{3}.$$

DUFFY. *Chem. Soc. Qu. J.* 5, 197; *J. pr. Chem.* 58, 363.
HANHART. *Compt. rend.* 47, 230; *J. pr. Chem.* 77, 5.

Stearinsaures Amyloxyd.

Wird durch tagelanges Erhitzen von Stearinsäure mit Mylalkohol auf 200° im zugeschmolzenen Rohr erhalten. Man entfernt die unverbundene Säure, wie bei Darstellung von Palmitin (VII, 1276), unverbundenen Mylalkohol durch Behandeln mit Weingeist, welcher den Ester wenig löst. HANHART. — Entsteht beim Kochen von Tristearin mit in Mylalkohol gelöstem Natrium. DUFFY.

Neutrale, durchscheinende, weiche und klebrige Masse, die bei 25°5, Duffy, 2°5, Hanhart, schmilzt. — Wird nicht durch wässriges, aber durch weingeistiges Kali zersetzt. Löst sich (wenig Hanhart) in Weingeist, die Lösung erstarrt zur Gallerte. Auch die Lösung in Aether liefert keine Krystalle. Duffy.

Benzoe-Stearinanhydrid.

$$C^{50}H^{40}O^{6} = C^{14}H^{5}O^{3},C^{36}H^{35}O^{3}.$$

Chiozza. *Ann. Pharm.* 91, 104; *J. pr. Chem.* 64, 33; *Pharm. Centr.* 1854, 794.

Benzoyl-Stearat. — Man erhitzt ein Gemenge von stearinsaurem Kali und Chlorbenzoyl im Oelbade, bis der Geruch des letzteren verschwunden, und zieht mit Aether aus.

Glänzende, bei 70° schmelzende Blättchen.

			Chiozza.
50 C	300	77,32	77,1
40 H	40	10,31	10,3
6 O	48	12,37	12,6
$C^{14}H^{5}O^{3},C^{36}H^{35}O^{3}$	388	100,00	100,0

Chiozza giebt der Verbindung die Formel des Benzoemargarinanhydrids, $C^{14}H^{5}O^{3},C^{34}H^{33}O^{3}$, aber bezeichnet sie mit obigem Namen.

Stearinsaures Orcin.

$$?\,C^{50}H^{42}O^{6} = C^{14}H^{7}O^{3},C^{36}H^{35}O^{3}.$$

Berthelot. *N. Ann. Chim. Phys.* 56, 74; *Lieb. Kopp* 1855, 677.

Orcine stéarique.

Erhitzt man Orcin (VI, 278) mit Stearinsäure einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 200°, so wird ein Gemenge erhalten, aus dem kochendes Wasser unverbundenes Orcin auszieht. Scheidet man aus dem Rückstande die überschüssige Stearinsäure nach VII, 1276 mit Aether und Kalkhydrat, so bleibt im Aether das stearinsaure Orcin gelöst, durch Verdampfen und Auflösen in Schwefelkohlenstoff zu reinigen.

Schwach gefärbtes, geschmackloses, neutrales Wachs, das beim Erhitzen Geruch nach Orcin und Stearinsäure entwickelt und verdampft. — Brennbar; färbt sich mit Ammoniak roth. — Bei mehrtägigem Erhitzen mit feuchtem Kalkhydrat auf 100° werden stearinsaurer Kalk und eine in Wasser und Aether lösliche Substanz gebildet, die sich mit Ammoniak wie Orcin färbt, aber nicht in Krystallen anschiesst.

Löst sich nicht in *Wasser*, leicht in *Aether* und *Schwefelkohlenstoff*.

Stearincaprylester.

$$C^{52}H^{52}O^{4} = C^{16}H^{17}O,C^{36}H^{34}O^{3}.$$

Hanhart. *Compt. rend.* 47, 230; *J. pr. Chem.* 77, 5.

Stearinsaurer Capryläther.

Wird aus Stearinsäure und Caprylalkohol wie Stearinmylester erhalten. Schmilzt bei — 4°5. Farblos, geruch- und geschmacklos; neutral.

Stearinsaures Opianyl.

$$C^{92}H^{78}O^{12} = C^{20}H^{8}O^{6},2C^{36}H^{35}O^{3}.$$

Berthelot. *N. Ann. Chim. Phys.* 56, 75.

Méconine stéarique.

Durch mehrstündiges Erhitzen von Opianyl mit Stearinsäure auf 200°, Auskochen des Products mit Wasser, welches unverbundenes Opianyl aufnimmt, und Entfernen der überschüssigen Stearinsäure durch Kalk und Aether, wie beim Palmitin (VII, 1276).

Neutrale, weisse, feste Masse, sehr leicht schmelzbar und sehr langsam erstarrend.

			Berthelot.
92 C	552	76,03	75,3
78 H	78	10,74	11,2
12 O	96	13,23	13,5
$C^{20}H^{8}O^{6},2C^{36}H^{35}O^{3}$	726	100,00	100,0

Stearinsaures Borneol oder Stearinbornester.

$$C^{56}H^{52}O^{4} = C^{20}H^{17}O,C^{36}H^{35}O^{3}.$$

Berthelot. *N. Ann. Chim. Phys.* 56, 89; *Chimie organ.* 1, 151.

Camphol stéarique.

Erhitzt man Stearinsäure mit Borneol (VII, 309) im zugeschmolzenen Rohr 8 bis 10 Stunden auf 200°, so entsteht unter Ausscheidung von Wasser eine gleichartige Masse. Aus dieser scheidet man unverbundene Stearinsäure durch vorsichtiges und schnelles Behandeln mit Aether und Kalkhydrat, unverbundenes Borneol durch halbtägiges oder längeres Erhitzen (der wieder verdunsteten ätherischen Lösung) auf 150° im Luftbade.

Dickflüssiges, farb- und geruchloses Oel, das nach einigen Tagen oder Monaten zur krystallischen Masse erstarrt. Neutral im frisch bereiteten Zustande. Flüchtig (unzersetzt?). Zerfällt durch Alkalien in Stearinsäure und Borneol. — Löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Weingeist und in Aether.

			Berthelot. Mittel.
56 C	336	80,00	79,8
52 H	52	12,38	12,5
4 O	32	7,62	7,7
$C^{20}H^{17}O,C^{36}H^{35}O^{3}$	420	100,00	100,0

Bistearinpinitester.

$$C^{84}H^{80}O^{14} = C^{12}H^{10}O^{8},2C^{36}H^{35}O^{3}.$$

Berthelot. *Compt. rend.* 41, 454; *Chim. organ.* 2, 216; *Lieb. Kopp* 1855, 677.

Pinite monostéarique.

Man erhitzt Pinit mit Stearinsäure im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 200 bis 250°. Reinigung wie die des Palmitins (VII, 1276).

Dem Stearin gleichende, feste, weisse, neutrale Masse. Liefert beim Zerlegen mit Kalkhydrat 21 Proc. Pinit. (Rechn. 23 Proc. $C^{12}H^{12}O^{10}$).

Quadristearinpinitester.

$$C^{156}H^{152}O^{22} = C^{12}H^{12}O^{10},4C^{36}H^{35}O^{3}.$$

Berthelot. *Chim. organ.* 2, 216.

Pinite distéarique.

Wird durch Erhitzen von Bistearinpinitester mit Stearinsäure auf 220° erhalten.

Feste, wachsartige Masse, äusserlich dem Stearin durchaus gleichend. Neutral.

Bistearinquercitester.

$$C^{84}H^{80}O^{14} = C^{12}H^{10}O^{8},2C^{36}H^{35}O^{3}.$$

Berthelot. *Chim. organ.* 2, 219.

Quercite stéarique.

Wird durch mehrstündiges Erhitzen von Quercit mit Stearinsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhalten. — Dem Stearin ähnliche, feste, weisse Masse. — Löst sich in Aether, nicht in Wasser. — Liefert beim Zerlegen mit Barythydrat Quercit und Stearinsäure.

Bistearinglucose.

$$C^{84}H^{78}O^{14} = C^{12}H^{8}O^{8},2C^{36}H^{35}O^{3}.$$

Berthelot. *N. Ann. Chim. Phys.* 60, 95; *Chim. organ.* 2, 289.

Glucose stéarique. — Ein Monosaccharid 2. Ordnung. Vergl. VII, 749 u. 750.

Man erhitzt ein Gemenge von Stearinsäure mit wasserfreiem Rechtstraubenzucker 50 bis 60 Stunden auf 120° und reinigt das Product

nach VII, 1276. Rohrzucker und Trehalose (VII, 732) liefern dieselbe Verbindung, bei Anwendung von Trehalose kann auf 180° erhitzt werden. Auch aus Stearinsäure und Stärkmehl wird bei 180°, aus Stearinsäure und Holzfaser bei 200° eine kleine Menge davon erhalten.

Mikroskopische, feine Körner oder weisse, schmelzbare, dem Stearin gleichende Masse. Neutral.

			BERTHELOT.
84 C	504	72,62	72,4
78 H	78	11,24	11,0
14 O	112	16,14	16,6
$C^{12}H^{8}O^{6},2C^{36}H^{35}O^{3}$	694	100,00	100,0

Färbt sich mit *Vitriolöl* röthlich, dann rasch violett und schwarz. — Reducirt tartersaures *Kupferoxydkali*. — Zerfällt beim Behandeln mit warmer weingeistiger *Salzsäure* unter Bildung von Rechtstraubenzucker, Huminkörpern und Stearinvinester.

Löst sich nicht in *Wasser*, aber bildet beim Schütteln damit eine Emulsion. Löst sich in absolutem *Weingeist* und in *Aether*.

Quadristearinmannitanester.

$$C^{156}H^{152}O^{22} = C^{12}H^{12}O^{10},4C^{36}H^{35}O^{3}.$$

BERTHELOT. *N. Ann. Chim. Phys.* 47, 324; *Chim. organ.* 2, 191; *Lieb. Kopp* 1856, 659.

Mannite distéarique. — Vergl. VII, 790.

Man erhitzt Mannitan oder Mannit mit Stearinsäure 15 bis 20 Stunden auf 200 bis 250° und reinigt das Product nach VII, 1276.

Mikroskopische, weisse Krystalle oder dem Stearin ähnliche feste, weisse, schmelzbare Masse. Neutral.

Stösst beim Erhitzen auf Platinblech Dämpfe, zuletzt von Caramelgeruch aus, verkohlt und verbrennt.

Wird bei 100° durch Baryt und durch Bleioxyd zerlegt, so auch durch Wasser bei 240° in einigen Stunden. — 8- bis 10-stündiges Erhitzen mit Mannit wirkt nicht verändernd. Beim Zerlegen mit Baryt werden 13,2 Proc. Mannitan (Rechn. = 13,0 Proc. $C^{12}H^{12}O^{10}$) erhalten.

			BERTHELOT. Mittel.
156 C	936	74,05	73,93
152 H	152	12,03	12,03
22 O	176	13,92	14,04
$C^{12}H^{12}O^{10},4C^{36}H^{35}O^{3}$	1264	100,00	100,00

Hexastearinmannitanester.

$$C^{228}H^{216}O^{22} = C^{12}H^{8}O^{4},6C^{36}H^{35}O^{3}.$$

BERTHELOT. *N. Ann. Chim. Phys.* 47, 324; *Chim. org.* 2, 192; *Lieb. Kopp* 1856, 659.

Mannite tristéarique. Vergl. VII, 790.

Man erhitzt Quadristearinmannitanester mit viel überschüssiger Stearinsäure 20 bis 30 Stunden auf 220 bis 250°, scheidet die so

gewonnene neutrale Masse und behandelt sie nochmals mit überschüssiger Stearinsäure in gleicher Weise. — Neutrale, dem Tristearin (VII, 1540) gleichende Masse.

			Berthelot.
228 C	1368	77,73	77,9
216 H	216	12,27	12,6
22 O	176	10,00	9,5
$C^{12}H^{6}O^{4},6C^{36}H^{35}O^{3}$	1760	100,00	100,0

Bistearindulcitanester.

$$C^{84}H^{80}O^{14} = C^{12}H^{10}O^{8},2C^{36}H^{35}O^{3}.$$

Berthelot. *Compt. rend.* 41, 454; *Chim. organ.* 2, 210; *Lieb. Kopp* 1855, 676.

Dulcite monostéarique. Vergl. VII, 813.

Wird durch Erhitzen von Stearinsäure mit Dulcit auf 200° erhalten und nach VII, 1276 gereinigt.

Dem Stearin gleichende, feste, weisse, krystallisirbare Masse. — Wird durch gelöschten Kalk bei 100° sehr langsam zerlegt und liefert dabei 25,4 Proc. Dulcitan, dem Dulcit beigemengt ist (Rechn. 23,6 Proc. $C^{12}H^{12}O^{10}$).

Quadristearindulcitanester.

$$C^{156}H^{148}O^{18} = C^{12}H^{8}O^{6},4C^{36}H^{35}O^{3}.$$

Berthelot. *Compt. rend.* 41, 454; *Chim. organ.* 2, 211; *Lieb. Kopp* 1858, 677.

Dulcite distéarique. Vergl. VII, 813.

Wird durch Erhitzen von Dulcit mit viel überschüssiger Stearinsäure auf 200° als neutrale Masse erhalten, wie Palmitin (VII, 1276) zu reinigen und diesem gleichend.

Stearincetylester.

$$C^{68}H^{68}O^{4} = C^{32}H^{33}O,C^{36}H^{35}O^{3}.$$

Berthelot. *N. Ann. Chim. Phys.* 56, 70.

Éthal stéarique.

Man erhitzt ein Gemenge von 1 Th. Aethal mit 4 bis 5 Th. Stearinsäure im zugeschmolzenen Rohr 8 bis 10 Stunden auf 200°, vermischt das Product mit wenig Aether, dann mit gelöschtem Kalk, der die freie Stearinsäure aufnimmt, erhitzt einige Minuten auf 100° und kocht mit Aether aus, wo Aethal und Stearincetylester in Lösung gehen und beim Verdunsten des Aethers zurückbleiben. Die-

sem Gemenge entzieht man das freie Aethal durch 5- bis 6-maliges Auskochen mit je 6 bis 10 Th. Weingeist und lässt den ungelöst gebliebenen Ester aus Aether krystallisiren.

Breite, glänzende Blättchen, dem Wallrathfett ähnlich, die bei 55 bis 60° schmelzen und beim Erkalten krystallisch erstarren. Verflüchtigt sich unter Bildung von etwas freier Säure. Neutral.

			Berthelot.
68 C	408	80,31	80,0
68 H	68	13,38	13,6
4 O	32	6,31	6,4
$C^{32}H^{33}O,C^{36}H^{35}O^{3}$	508	100,00	100,0

Verbrennt auf Platinblech mit weisser Flamme. — Wird durch gelöschten *Kalk* bei 100° erst nach 8 bis 10 Tagen zerlegt.

Löst sich kaum in kochendem *Weingeist*. Löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem *Aether*.

Stearon.

$$C^{70}H^{70}O^{2} = C^{36}H^{36}O^{2},C^{34}H^{34}.$$

Bussy. *Ann. Chim. Phys.* 53, 410; *J. Pharm.* 19, 642; *Ann. Pharm.* 9, 269; *J. pr. Chem.* 1, 179.
Redtenbacher. *Ann. Pharm.* 35, 57.
Varrentrapp. *Ann. Pharm.* 35, 80.
Rowney. *Chem. Soc. Qu. J.* 6, 97; Ausz. *Ann. Pharm.* 88, 285; *J. pr. Chem.* 59, 493; *N. Ann. Chim. Phys.* 39, 490.
Heintz. *Pogg.* 94, 272; 96, 65.

Margaron. Stearen. Von Bussy entdeckt.

Bussy unterschied Stearon und *Margaron*, ersteres aus Stearinsäure, letzteres aus Margarinsäure von 56° Schmelzpunct, welche durch Destillation von Schweineschmalz erhalten war. Sein Margaron ist also für ein Gemenge von Stearon und Palmiton (VII, 1297) zu halten. Redtenbacher, der von der Voraussetzung ausging, dass Stearinsäure beim Destilliren in Margarinsäure verwandelt werde, beschrieb aus destillirter, aus käuflicher und aus reiner Stearinsäure dargestelltes Stearon als Margaron und hielt auch die Existenz eines Stearons nicht für möglich. Varrentrapp's Margaron ist aus einem Gemenge fetter Säuren von 55 bis 56° Schmelzpunct (Varrentrapp's Margarinsäure VII, 1268) erhalten und ohne Zweifel wie das Bussy's als ein Gemenge von Palmiton und Stearon zu betrachten.

Bildung. Bei der trocknen Destillation von freier, reichlicher von an Kalk oder an Bleioxyd gebundener Stearinsäure.

Darstellung. 1. Man unterwirft stearinsauren Kalk, oder ein Gemenge von geschmolzener Stearinsäure mit Kalkhydrat der trocknen Destillation und kocht das feste Destillat anhaltend mit Wasser aus. Der Rückstand wird fein zerrieben, mit Aether zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten auf dem Filter gesammelt und so noch einmal mit Aether behandelt, wo das reine Stearon ungelöst bleibt. Heintz. Bussy reinigt durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist. —

2. Man destillirt stearinsaures Bleioxyd im überhitzten Wasserdampfe und reinigt das fast farblose Destillat nach 1. H. L. BUFF.

Eigenschaften. Kleine, feine, perlglänzende, miskroskopische Blätter, sehr-stark electrisch. Schmelzpunct: 87°8, HEINTZ; 86°, BUSSY; 82° bei Anwendung reiner, 77° bei Anwendung käuflicher oder destillirter Stearinsäure, REDTENBACHER; 76°, VARRENTRAPP, ROWNEY. Erstarrt bei 72°. ROWNEY. BUSSY's Margaron ist theilweis unverändert destillirbar.

			BUSSY. a.	BUSSY. b.
70 C	420	83,00	83,22	81,81
70 H	70	13,84	13,77	13,50
2 O	16	3,16	3,01	4,69
$C^{70}H^{70}O^2$	506	100,00	100,00	100,00

	REDTENBACHER.	VARRENTRAPP.	ROWNEY.	HEINTZ. a.	HEINTZ. b.
C	82,59	81,18	82,12	82,98	82,91
H	13,81	13,79	13,74	13,91	13,92
O	3,60	5,03	4,14	3,11	3,17
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

a ist BUSSY's Stearon, b sein Margaron. a aus Stearinsäure, b aus stearinsaurem Kalk. HEINTZ. Die Formeln des Stearons wechselten mit der der Stearinsäure, ROWNEY gab die Formel $C^{26}H^{26}O$, HEINTZ die Obige.

Zersetzungen. 1. Margaron *brennt* mit glänzender Flamme ohne Russ. BUSSY. — 2. Geschmolzenes Stearon wird durch *Brom* unter Entwicklung vom Hydrobrom in Bromstearon verwandelt. HEINTZ. Als bei anderen Versuchen viel überschüssiges Brom bei starker Hitze einwirkte, erhielt HEINTZ wenig Bromstearon, aber viel leicht schmelzbares und leicht in Aether lösliches Product. — ROWNEY erhielt aus seinem Stearen von 72° Schmelzpunct durch Brom Büschel fedriger Krystalle von 43 bis 45° Schmelzpunct, die im Mittel 59,86 Proc. C, 9,76 H, 27,93 Br enthielten, der Formel $C^{26}BrH^{27}O$ entsprechend. *Jod* wirkt nicht auf Stearon. ROWNEY. — 3. *Chlor* erzeugt aus Margaron bei gelinder Wärme farblose, durchsichtige klebrige Flüssigkeit. BUSSY. — 4. Färbt sich mit *Vitriolöl* und verkohlt unter Entwicklung schwefliger Säure. BUSSY. ROWNEY. — 5. Wird durch heisse *Salpetersäure* nicht zersetzt, durch Salpeterschwefelsäure unter Bildung eines sauren flüchtigen Oels zerlegt. ROWNEY. — 6. Margaron entwickelt mit *Kalium* etwas brennbares Gas. BUSSY. — 7. Es bildet beim Destilliren mit *Aetzkalk* kohlensauren Kalk und ein Destillat von 60° Schmelzpunct. BUSSY. — 8. Nicht zersetzbar durch kochende conc. *Kalilauge*. BUSSY.

Löst sich sehr wenig in kochendem *Weingeist*, und scheidet sich aus der Lösung fast ganz beim Erkalten. HEINTZ. BUSSY's Margaron von 77° Schmelzpunct löst sich in 50 Th. kochendem Weingeist von 36°. — Löst sich kaum in kaltem, sehr schwer in kochendem *Aether*. HEINTZ. Margaron löst sich in 5 Th. kochendem Aether, *Essigvinester* oder *Terpenthinöl*. BUSSY.

Bromstearon.

$$C^{70}Br^2H^{68}O^2 = C^{36}H^{36}O^2,C^{34}Br^2H^{32} ?$$

Heintz. *Pogg.* 96, 75.

Vergl. VII, 1551.

Man setzt zu geschmolzenem Stearon überschüssiges Brom, wo sich ein rothes Oel abscheidet, das beim Schütteln mit Wasser erstarrt. Dieses wird mit ammoniakhaltigem Wasser, dann mit kaltem Weingeist gewaschen und aus Aether umkrystallisirt, bis der Schmelzpunct auf 72° gestiegen ist. Löst sich ziemlich leicht in kaltem Aether.

	Blätter.		Heintz.
70 C	420	63,26	63,08
2 Br	160	24,09	24,38
68 H	68	10,24	10,35
2 O	16	2,41	2,24
$C^{70}Br^2H^{68}O^2$	664	100,00	100,00

Stearinanhydrid.

$$C^{72}H^{70}O^6 = C^{36}H^{35}O^3,C^{36}H^{35}O^3.$$

Chiozza. *Ann. Pharm.* 91, 104; *J. pr. Chem.* 64, 33; *Pharm. Centr.* 1854, 794.

Wasserfreie Stearinsäure. Wird wie Benzoeanhydrid erhalten, aber ist schwierig von anhängender Stearinsäure zu befreien.

			Chiozza.
72 C	432	78,54	77,7
70 H	70	12,72	12,5
6 O	48	8,74	9,8
$C^{72}H^{70}O^6$	550	100,00	100,0

Chiozza bezeichnet die Verbindung als Stearinanhydrid, aber gibt ihr die Formel des Margarinanhydrids, $C^{68}H^{66}O^6$.

Sauerstoffkern $C^{36}H^{34}O^2$.

Ricinölsäure.

$$C^{36}H^{34}O^6 = C^{36}H^{34}O^2,O^4.$$

Bussy u. Lecanu. *J. Pharm.* 13, 70; *Mag. Pharm.* 18, 47; *Berl. Jahrb.* 29, 1,256.
Saalmüller. *Ann. Pharm.* 64, 108.
Svanberg u. Kolmodin. *J. pr. Chem.* 45, 431.
Bouis. Vergl. VI, 543. Vollständig: *N. Ann. Chim. Phys.* 44, 103 u. 48, 99.
Petersen. *Ann. Pharm.* 118, 69.

Vorkommen. Im Ricinusöl (S. unten). — Im Oel von *Jatropha Curcas.* Bouis.

Darstellung. Man verseift Ricinusöl mit Kali- oder Natronlauge, salzt aus, zerlegt die Seife durch Salzsäure und erkältet das ölige

Gemisch von Ricinölsäure und wenig festen Fettsäuren mit $^1/_8$ Maass Weingeist gemischt auf — 10 bis — 12°, wo die festen Säuren anschiessen. Nachdem diese beseitigt und der Weingeist verjagt ist, wird durch Digeriren mit überschüssigem Bleioxyd ricinölsaures Bleioxyd erhalten, das man in Aether löst und mit Salzsäure und Wasser zerlegt. Man reinigt die beim Verdunsten der ätherischen Schicht bleibende Ricinölsäure durch Auflösen in wässrigem Ammoniak, Fällen mit salzsaurem Baryt und Umkrystallisiren des Barytsalzes (nach VII, 1486 bei Oelsäure) aus Weingeist und gewinnt sie aus dem Barytsalze durch Zerlegen mit wässriger Salzsäure. SAALMÜLLER. SVANBERG u. KOLMODIN. Weingeist ist beim Zerlegen des Barytsalzes zu vermeiden, da er sich schwierig wieder entfernen lässt. SAALMÜLLER.

Eigenschaften. Hell weingelbes, in dünnen Schichten farbloses Oel von Syrupsdicke. Spec. Gew. 0,94 bei 15°. Erstarrt bei — 6 bis — 10° (etwa bei 0°, SVANBERG u. KOLMODIN) völlig zur körnigen Masse. Geruchlos; schmeckt stark und anhaltend unangenehm, scharf kratzend. Röthet in weingeistiger Lösung Lackmus. SAALMÜLLER.

Im Vacuum neben Vitriolöl.			SAALMÜLLER. Mittel.	BOUIS.
36 C	216	72,48	73,23	71,99
34 H	34	11,41	11,59	11,51
6 O	48	16,11	15,18	16,50
$C^{36}H^{34}O^6$	298	100,00	100,00	100,00

BOUIS' Säure war aus dem Amid geschieden. — SAALMÜLLER gibt die Formel $C^{38}H^{36}O^6$, die mit seinen Analysen besser als die obige von SVANBERG u. KOLMODIN übereinstimmt. Doch scheinen die späteren Analysen der Salze, sowie die Zersetzungsproducte für die Formel mit 36 At. C. zu sprechen, die gegenwärtig allgemein angenommen ist.

Zersetzungen. 1. Liefert beim *Destilliren* anfangs dünnflüssiges, dann dickflüssiges und widrig riechendes Destillat, ohne Gehalt an Sebacylsäure. SAALMÜLLER. — 2. Nimmt an der *Luft* oder im Sauerstoffgase auch nach längerer Zeit keinen Sauerstoff auf und bildet keine Kohlensäure. SAALMÜLLER. Die Säure scheint sich an der Luft zu verändern. SVANBERG u. KOLMODIN. — 3. Verschluckt etwas *Schwefligsäuregas*, aber ohne fest zu werden oder sich zu verändern. SAALMÜLLER. Vergl. auch die Zersetzung des Ricinusöls.

4. Bei der trocknen Destillation von ricinölsauren Alkalien werden verschiedene Producte erhalten, je nachdem man das neutrale Salz für sich oder mit überschüssigem Alkali gemengt der Destillation unterwirft. Vergl. VI, 543, 546, 548 und VII, 446.

a. Bei vorsichtig geleiteter Destillation des *neutralen Natronsalzes*, bis der Rückstand anfängt stark zu schäumen, wird als Destillat nur Oenanthol (VI, 352) erhalten, während im Rückstand das Natronsalz derselben Säure bleibt, die sich auch bei der trocknen Destillation von Ricinusöl erzeugt (s. unten). Somit zerfallen das Natronsalz und das Glycerid der Ricinölsäure beim Destilliren

in derselben Weise. STÄDELER. Es wird nach BOUIS bei der trocknen Destillation der neutralen ricinölsauren Alkalien Caprylaldehyd (VI, 546) und eine besondere Säure erzeugt. $C^{36}H^{34}O^{6} = C^{16}H^{16}O^{2} + C^{20}H^{18}O^{4}$. BOUIS. — Der Rückstand lässt erst bei verstärkter Hitze unter starkem Schäumen braunes stinkendes Destillat übergehen, nur wenig Oenanthol, keine anderen Aldehyde haltend. STÄDELER.

b. Das Gemenge von ricinölsaurem Natron oder Kali *mit überschüssigem* Natron- oder *Kalihydrat* bläht sich beim Erhitzen mit Geruch nach Champignons auf, verdickt sich, hört auf zu schäumen und lässt bei 250° viel Wasserstoff (keine Kohlensäure) entweichen und ein flüchtiges Oel übergehen, während weisser, schwammiger, im warmen Zustande entzündlicher Rückstand bleibt. Bei weiterem Erhitzen wird auch dieser unter Bildung weisser, widrig riechender Dämpfe zersetzt. BOUIS. So verhält sich auch ein Gemenge von Ricinusöl mit überschüssigem Natronhydrat.

Aus dem *Rückstande* scheiden Säuren eine weisse Masse, die an heisses Wasser Sebacylsäure (VII, 446) abgibt. Es bleibt ein dunkles, zähes Oel (bei Anwendung von Ricinusöl statt der Ricinölsäure die Hälfte des angewandten Oels betragend), zur harten weissen Seife verseifbar, das in der Kälte Palmitinsäurekrystalle absetzt und mit salpetriger Säure nur theilweis erstarrt. BOUIS.
Sebacylsäure entsteht nach BOUIS besonders bei sehr raschem, weniger bei langsamem Erhitzen.

Das *flüchtige Oel* hält 2 Bestandtheile, von denen nur einer sich mit 2-fach-schwefligsaurem Alkali nach Art der Aldehyde vereinigt, LIMPRICHT, und zwar ist dieser aldehydartige Bestandtheil nach LIMPRICHT's früheren, von BOUIS angenommenen Angaben als Caprylaldehyd (VI, 546), nach STÄDELER's, von DACHAUER und PETERSEN bestätigten und jetzt auch von LIMPRICHT angenommenen Angaben als Methyloenanthal (VI, 548) zu betrachten. — Der zweite, nicht mit 2-fach-schwefligsaurem Alkali verbindbare Bestandtheil ist nach BOUIS, MOSCHNIN, SQUIRE, CAHOURS, LIMPRICHT, MALAGUTI und DACHAUER (*Ann. Pharm.* 106, 269) Caprylalkohol (VI, 543), nach RAILTON, WILLS, STÄDELER und PETERSEN Oenanthylalkohol.

Der Alkohol entsteht besonders bei sehr raschem Erhitzen, so dass das Alkali schmilzt, und neben sebacylsaurem Salz, das Aldehyd bei langsamem Erhitzen auf 225 bis 230°, wo dann weniger Sebacylsäure auftritt. BOUIS. Hiergegen sprechen MALAGUTI's und LIMPRICHT's Erfahrungen (VII, 446). — Gleichungen für die Zersetzung, a. falls Methyloenanthal oder Caprylaldehyd auftritt: $C^{36}H^{34}O^{6} + 4\,HO = C^{16}H^{16}O^{2} + C^{20}H^{18}O^{8} + 4\,H$. — b. falls Caprylalkohol auftritt: $C^{36}H^{34}O^{6} + 4\,HO = C^{16}H^{18}O^{2} + C^{20}H^{18}O^{8} + 2\,H$. — c. falls Oenanthylalkohol gebildet wird: $C^{36}H^{34}O^{6} + 4\,HO = C^{14}H^{16}O^{2} + C^{20}H^{18}O^{8} + C^{2}H^{4}$. Hier müsste also Sumpfgas (oder ein secundäres Product) erzeugt werden, falls nicht der Oenanthylalkohol durch weitere Zersetzung des sebacylsauren Salzes gebildet wird. STÄDELER.

Ricinölsaure Salze. Die in Weingeist gelöste Säure treibt die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien aus. Die Salze sind alle in Weingeist löslich, einige auch in Aether. Sie oxydiren sich nicht beim Aufbewahren. SAALMÜLLER.

Ricinölsaurer Baryt. — Darstellung VII, 1553. Beim Auflösen in warmem Weingeist bleibt meistens ein Theil als zähe, gelbe Masse ungelöst. SAALMÜLLER. — Weisse, sehr zart anzufühlende Blättchen und krystallische Krusten. SAALMÜLLER. Schmilzt bei 100° ohne Gewichtsverlust zur zähen Masse, die sich wie Borsäure zu Fäden ziehen lässt und beim Erkalten durchscheinend und spröde wird. BOUIS. Löst sich wenig in kaltem Wasser, in 300 Th. kaltem Weingeist von 95 Proc. und leicht in heissem Weingeist, beim Erkalten krystallisirend. SVANBERG u. KOLMODIN.

Im Vacuum neben Vitriolöl.			SAALMÜLLER. Mittel.	SVANBERG u. KOLMODIN.
36 C	216	59,10	59,81	58,69
33 H	33	9,03	9,38	8,96
5 O	40	10,94	10,54	11,57
BaO	76,5	20,93	20,27	20,78
$C^{36}H^{33}BaO^{6}$	365,5	100,00	100,00	100,00

BOUIS fand 20,45, PETERSEN bis 20,99 Proc. Baryt.

Strontiansalz. — Wird aus dem Ammoniaksalz durch salzsauren Strontian gefällt. Krystallisirt aus Weingeist in kleinen weissen Körnern. SAALMÜLLER.

			SAALMÜLLER.
$C^{36}H^{33}O^{5}$	289	84,75	
SrO	52	15,25	14,6
$C^{36}H^{33}SrO^{6}$	341	100,00	

Kalksalz. — Aus dem Ammoniaksalz durch salzsauren Kalk. Krystallisirt aus Weingeist in kleinen, weissen Schuppen, die beim Schmelzen noch Wasser verlieren, auch wenn sie lange im Vacuum neben Vitriolöl getrocknet waren. Schmilzt bei 80° zur hellgelben, durchsichtigen Masse, nach dem Erkalten spröde und leicht zerreiblich. SAALMÜLLER.

Bei 100°.			SAALMÜLLER. Mittel.
36 C	216	68,14	66,38
33 H	33	10,41	10,59
5 O	40	12,61	14,57
CaO	28	8,84	8,46
$C^{36}H^{33}CaO^{6}$	317	100,00	100,00

SAALMÜLLER nimmt in dem Salze noch 1 At. Wasser an, dessen Gegenwart aber nicht nachgewiesen ist.

Magnesiasalz. — Sehr feine Nadeln, die sich nicht in Wasser, sehr leicht in Weingeist lösen. Hält nach dem Trocknen über Vitriolöl 5,69 Proc. MgO. SAALMÜLLER.

			Petersen.
36 C	216	69,90	70,08
33 H	33	10,68	10,53
5 O	40	12,95	13,34
MgO	20	6,47	6,05
$C^{36}H^{33}MgO^6$	309	100,00	100,00

Zinksalz. — Krystallisirt aus Weingeist in kleinen, weissen Körnern. Saalmüller.

			Saalmüller.
$C^{36}H^{33}O^5$	289	87,79	
ZnO	40,2	12,25	11,85
$C^{36}H^{33}ZnO^6$	329,2	100,00	

Bleisalz. — Die Säure verliert beim Erhitzen mit überschüssigem Bleioxyd 2,9 bis 3,6 Proc. Wasser (1 At. = 3,02 Proc.) und bildet eine feste Verbindung, deren ätherische Lösung beim Verdunsten über Vitriolöl das Bleisalz als durchscheinende, krystallische Masse zurücklässt. — Schmilzt bei 100° zur hellbraunen, zähen Flüssigkeit, nach dem Erkalten leicht zerreiblich. Löst sich sehr leicht in Aether. Saalmüller. Löst sich nicht viel reichlicher in heissem Weingeist, als in kaltem. Svanberg u. Kolmodin. — Durch Fällen von ammoniakalischer Ricinölsäure mit Bleizucker wird ein käsiger Niederschlag von veränderlicher Zusammensetzung erhalten. Saalmüller.

Ueber Vitriolöl oder bei 100°.			Saalmüller. Mittel.
36 C	216	53,87	54,58
33 H	33	8,23	8,61
5 O	40	9,97	9,69
PbO	112	27,93	27,12
$C^{36}H^{33}PbO^6$	401	100,00	100,00

Silbersalz. — Aus dem Ammoniaksalz fällt salpetersaures Silberoxyd käsigen Niederschlag, der sich beim Behandeln mit Weingeist oder Aether nur zum kleinen Theil löst, zum grösseren Theil sich schwärzt und ungelöst bleibt. Saalmüller. Erweicht und färbt sich bei 100°, schmilzt bei höherer Temperatur zur schwarzen Masse und verbrennt, übelriechende Dämpfe ausstossend. Löst sich leicht in heissem Weingeist, wenig in kaltem Weingeist und Aether. Bouis.

Ueber Vitriolöl.			Saalmüller. Mittel.	Bouis.
36 C	216	53,33	54,03	
33 H	33	8,14	8,27	
6 O	48	11,85	14,18	
Ag	108	26,68	23,52	26,6
$C^{36}H^{33}AgO^6$	405	100,00	100,00	

Saalmüller fällte das Salz aus stark ammoniakalischer Lösung.

Ricinölsäure löst sich in *Weingeist* und *Aether* nach allen Verhältnissen. Saalmüller.

Ricinelaïdinsäure.

$$C^{36}H^{34}O^{6} = C^{36}H^{34}O^{2},O^{4}.$$

F. Boudet. *J. Chim. méd.* 8, 646; *J. Pharm.* 18, 497; *Ann. Chim. Phys.* 50, 414; *Ann. Pharm.* 4, 16.
L. Playfair. *Phil. Mag. J.* 29, 475; *Chem. Soc. Mem.* 3, 222; *Ann. Pharm.* 60, 322; *J. pr. Chem.* 40, 173.
Bouis. *N. Ann. Chim. Phys.* 44, 82.

Palminsäure.

Bildung. Aus Ricinelaïdin durch Verseifen oder aus Ricinölsäure durch salpetrige Säure.

Darstellung. 1. Man vermischt Ricinölsäure, (das durch Verseifen von Ricinusöl mit Natronlauge und Zerlegen der Seife erhaltene Gemisch fetter Säuren, Playfair), mit Salpetersäure und leitet Salpetrigsäuregas ein, wodurch das Oel fest wird. Reinigung durch Waschen mit heissem Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist und Pressen, bis der Schmelzpunct constant geworden ist. Playfair. — 2. Man verseift Ricinelaïdin mit Kalilauge, salzt aus, zerlegt die Seife mit Salzsäure und reinigt wie bei 1. Boudet. Playfair.

Eigenschaften. Weisse, seidenglänzende, büschelförmig vereinigte Nadeln von 50° Schmelzpunct. Boudet. Bouis. Wird nach 1 von 45 bis 46°, nach 2 von 44,2° Schmelzpunct erhalten. Playfair. Erstarrt bei 48°5, Bouis, zur strahligen Krystallmasse. Playfair. Röthet stark Lackmus. Boudet.

			Playfair. Mittel. a.	b.	Bouis.
36 C	216	72,48	73,75	71,53	72,59
34 H	34	11,41	11,85	11,50	11,50
6 O	48	16,11	14.40	16,97	15,91
$C^{36}H^{34}O^{6}$	298	100,00	100,00	100,00	100,00

a nach 1 dargestellt, b durch Verseifen von a und Zerlegen der Seife wieder erhalten. Hiernach gab Playfair für a die Formel $C^{34}H^{32}O^{5}$, für b $C^{34}H^{32}O^{6}$. — Isomer mit Ricinölsäure. Gerhardt. Bouis.

Liefert bei raschem *Destilliren* butterartiges Destillat, viel unzersetzte Ricinelaïdinsäure und dasselbe flüchtige Oel haltend, das bei trockner Destillation von Ricinusöl erzeugt wird; gegen Ende der Destillation geht gelbes brenzliches Oel über, während wenig Kohle bleibt. Boudet. Beim Erhitzen mit Natronhydrat werden dieselben Producte erhalten, welche die Ricinölsäure liefert. Koch (*Ann. Pharm.* 119, 173; *Lieb. Kopp* 1861, 359).

Die Säure zersetzt die *kohlensauren Alkalien*. Ihr *Ammoniaksalz* ist nicht krystallisirbar. Boudet.

Kalisalz. — Man kocht die Säure mit conc. wässrigem kohlensaurem Kali, löst die beim Erkalten sich ausscheidende Seife in Weingeist, filtrirt vom kohlensauren Kali ab und verdunstet. Playfair.

Natronsalz. — Durch Neutralisiren von kohlensaurem Natron mit Ricinelaïdinsäure. Die weingeistige Lösung erstarrt beim Erkalten zur Gallerte; die verdünnte wässrige Lösung scheidet 2fach-saures Salz aus, das aus Weingeist in Nadeln krystallisirt und Lackmus röthet. BOUDET.

Barytsalz. — Man fällt das Kalisalz mit salzsaurem Baryt und wäscht den Niederschlag mit Wasser und Weingeist. — Weisses, fett anzufühlendes Pulver. PLAYFAIR.

			PLAYFAIR.
36 C	216	59,10	58,04
33 H	33	9,03	9,09
5 O	40	10,94	11,42
BaO	76,5	20,93	21,45
$C^{36}H^{33}BaO^{6}$	365,5	100,00	100,00

Das *Kalksalz* löst sich in kochendem Weingeist. — Das *Magnesiasalz*, durch Lösen von Bittererde in (weingeistiger?) Ricinelaïdinsäure erhalten, reagirt alkalisch und krystallisirt aus der leicht erfolgenden Lösung in warmem Weingeist in kleinen, unter 100° schmelzbaren Blättchen. BOUDET.

Bleisalz. — Bleioxyd bildet mit der Säure ein in kochendem Weingeist lösliches Salz, das sich aus der conc. Lösung als Gallerte, aus der verdünnten in Nadeln scheidet. BOUDET. — Aus dem Kalisalz fällt Bleizucker ein basisches Salz, das keine constante Zusammensetzung zeigt. PLAYFAIR.

Kupfersalz. — Wird durch doppelte Zersetzung als schön grüner Niederschlag erhalten. Weniger löslich in Weingeist als das Kalksalz, beim Erkalten in Flocken niederfallend. Wird durch anhaltendes Kochen mit Weingeist unter Ausscheidung von Kupferoxyd zerlegt. BOUDET.

Silbersalz. — Leichtes, weisses Pulver. Löst sich in Ammoniak, nicht in Wasser, Weingeist und Aether. PLAYFAIR. BOUDET

			PLAYFAIR.	BOUIS.
36 C	216	53,33	51,64 bis 52,66	52,66
33 H	33	8,14	8,12 „ 8,52	7,86
6 O	48	11,85		12,48
Ag	108	26,68	27,36 „ 27,69	27,00
$C^{36}H^{33}AgO^{6}$	405	100,00		100,00

Die Säure löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Anhang zu Ricinölsäure und Ricinelaïdinsäure.

1. Ricinusöl.

Dünnes Palmöl. Castoröl. Aus dem Samen von *Ricinus communis* (VIII, 24). Ueber Darstellung vergl. PLANCHE (*Bull. Pharm.* 1, 241).

Durchsichtig, farblos oder grünlichgelb, dickflüssig. Spec. Gew. 0,96 bei 19°, bei verschiedenen Sorten nicht variirend, BOUIS; 0,954 BRANDIS, 0,9612 BRISSON, 0,9748 BRANDES u. REICHE; bei 12° 0,9699, bei 25° 0,9575, bei 94° 0,9081, das spec. Gew. des Wassers bei 15° = 1 gesetzt. SAUSSURE. Spec. Gew. nach Abscheidung des Talgs 0,9369 bei 21°. SCHARLING. Von fadem Geruch, mildem, hintennach etwas scharfem Geschmack. Wirkt purgirend. — Ohne Rotationsvermögen. BOUIS u. SILBERMANN. — Gesteht bei — 15° nicht, BOUIS, bei — 18° zur durchsichtigen gelben Masse. BRANDIS. Das durch Auspressen erhaltene Oel, nicht das durch Auskochen erhaltene, setzt in der Kälte Talg ab. BOUTRON-CHARLARD (*J. Pharm.* 8, 392). Vergl. unten. — Löst sich nach alles

Verhältnissen in absolutem Weingeist, V. Rose, Bouis, in $1^2/_3$ Th. Weingeist von 36°. Bouis. Mischt sich mit Aether, Brande, und mit Chlorvinafer (IV, 686). Pfaff.

	Saussure.	Ure.	Lefort. Mittel.
C	74,18	74,00	74,46
H	11,03	10,29	11,41
O	14,79	15,71	14,13
	100,00	100,00	100,00

Ist nach Lefort $C^{56}H^{52}O^8$, welche Formel der procentischen Zusammensetzung, nicht den Zersetzungsproducten entspricht. Hält nach Tuson kleine Mengen Ricinin, s. unten.

Wird an der *Luft* dickflüssiger und trocknet aus, ohne trübe zu werden. Saussure. Bouis.

Trockne Destillation. Fängt bei etwa 265° zu kochen an und lässt ohne merkliche Gasentwickelung ein Destillat übergehen, das anfangs vorzüglich aus flüchtigerem, später aus fixerem Oel besteht. Wenn $^1/_3$ des Oels übergegangen ist, verdickt sich der Rückstand unter reichlicher Gasentwicklung ohne sich zu färben und bläht sich plötzlich zur schwammigen, elastischen, kautschukartigen Masse auf, welche die ganze Retorte ausfüllt. So zerfallen 100 Th. Ricinusöl in 3 bis 4 Th. brennbares Gas (ohne Kohlensäure), 33 bis 34 Th. Destillat und 62 bis 64 Th. schwammigen Rückstand. Bussy u. Lecanu.

Die Bildung der schwammigen Masse (vergl. unten) wird vermieden, wenn man zu Anfang sehr langsam erhitzt. Bouis. — Das Destillat besteht aus Wasser, Oenanthol (VI, 352), Bussy, Essigsäure, Ricinsäure und Ricinölsäure (VII, 1552), Bussy u. Lecanu. Es hält ausser Oenanthol etwas Akroleïn, Oenanthylsäure, Bussy, auch Kohlenwasserstoffe, letztere besonders dann, wenn die schwammige Masse nicht entstand. Bouis. Mit Wasser destillirt lässt es akroleïnhaltiges Oenanthol übergehen, aus dem beim Erkälten auf — 18° Krystalle [von Oenantholhydrat (VI, 355)?] anschiessen. Bussy.

Die Zersetzung des Ricinusöls erfolgt nach Stanek in 2 Perioden. a. Bildung von (Akroleïn und) Oenanthol. Vielleicht so: $C^{36}H^{34}O^6$ (Ricinölsäure) + 2HO = $2C^{14}H^{14}O^2 + 2C^4H^4O^2$. Hier müsste Aldehyd auftreten, aus dem vielleicht Bussy u. Lecanu's Essigsäure entstand. — b. Bildung des schwammigen Rückstandes: $C^{36}H^{34}O^6 = C^{36}H^{31}O^4$ (Pyroricinsäure) + 2HO + H. Stanek. Diese Deutung des Vorganges scheint mir unrichtig. Kr.

Die beim Erhitzen von Ricinusöl auftretenden Dämpfe sind entzündlich und *brennen* mit sehr lebhafter Flamme. Verlöscht man die Flamme, so bleibt derselbe schwammige Rückstand, wie bei der trocknen Destillation. Vergl. Jonas (*N. Br. Arch.* 46, 168). — Durch Einleiten von überhitztem *Wasserdampf* auf 160° erhitzt, zerfällt es unter Bildung von festen und flüssigen Fettsäuren. Scharling (*J. pr. Chem.* 50, 377).

Durch feuchtes *Chlor* und *Brom* werden Brom- und Chlorricinusöl erzeugt. Vergl. VII, 1237. *Bromricinusöl* ist frisch bereitet farblos, wird beim Erwärmen braun, sehr dickflüssig, von 1,258 spec. Gew. bei 13°5 und hält 35,0 Proc. Brom ($C^{54}H^{49}Br^3O^8$ nach Lefort). — *Chlorricinusöl* ist schwachgelb, zähflüssig, von 1,071 spec. Gew. bei 17°5 und hält 19,65 Proc. Chlor ($C^{56}H^{49}Cl^3O^8$). Lefort (*N. J. Pharm.* 23, 349).

Schwefligsäuregas wird bei langem Einleiten in Ricinusöl allmählich verschluckt; es macht das Oel dünnflüssiger und nach einiger Zeit durch Bildung von Ricinelaïdin erstarren. Boudet. Saalmüller und Bouis vermochten so kein Ricinelaïdin zu erzeugen; auch nach 8jährigem Aufbewahren zeigte sich mit schwefliger Säure gesättigtes Oel unverändert. Bouis. Ueber Quecksilber verschluckt Ricinusöl sein 10- bis 12-faches Maass Schwefligsäuregas, das es an Wasser vollständig wieder abgibt. Saalmüller. — Ricinusöl löst sich mit gelber bis gelbbrauner Farbe in *Vitriolöl* und nimmt bei Zusatz von Zucker (oder Essigsäure, A. Vogel) und gelindem Erwärmen schön purpurviolette Färbung

99*

an, der unter gleichen Verhältnissen aus Gallensäuren erzeugten gleichend. Neukomm (*Ann. Pharm.* 116, 41). A. Vogel (*N. Jahrb. Pharm.* 3, 150). — Schütteln mit 1/5 Maass Schwefelsäure von 1,635 spec. Gew. oder schwächerer färbt Ricinusöl nicht. Calvert. — Seine Lösung in absolutem Weingeist wird beim Einleiten von *Salzsäuregas* unter Bildung von Glycerin und Vinester der fetten Säuren zerlegt. Rochleder (*Ann. Pharm.* 59, 260). IV, 203.

Ricinusöl erstarrt in Berührung mit *Untersalpetersäure* langsamer als die (nicht trocknenden) fetten Oele, aber rascher als Rapsöl zur goldgelben Masse von Ricinelaïdin. Boudet. Die Umwandlung wird noch durch 1/100 oder weniger Untersalpetersäure bewirkt; sie wird ebenfalls durch salpetersaures Quecksilberoxydul, Boudet, aber sehr langsam und erst nach Tagen vollständig hervorgerufen. Davidson (*Ed. N. Phil. J.* 250; *J. pr. Chem.* 20, 235). Nach dem Festwerden zeigt die Masse langsame und gleichförmige Entwicklung von Stickgas, welche, wenn man 1/30 vom Oel an Untersalpetersäure anwandte, einen Monat andauert und ein dem Oel fast gleiches Maass Stickgas liefert. Boudet. — Mit 1/3 oder 1/2 Th. Untersalpetersäure gemischtes Ricinusöl erhitzt sich unter Aufbrausen, wird trübe und klebrig. Boudet. — Schütteln mit 1/6 Maass Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. oder schwächerer färbt Ricinusöl nicht, durch darauf folgenden Zusatz von 10 Maass Natronlauge bildet sich eine faserige Masse. Schüttelt man 5 Maass Ricinusöl mit 1 Maass Salpeterschwefelsäure (aus Vitriolöl von 1,845 spec. Gew. und Salpetersäure zu gleichen Volumen gemischt), so ist das Gemenge nach 2 Minuten bräunlich-roth gefärbt. Calvert (*J. pr. Chem.* 61, 354). — Es schäumt beim Erhitzen mit verdünnter *Salpetersäure* stark auf und lässt bei fortgesetzter Destillation Oenanthylsäure (VI, 358) übergehen, während im Rückstand ein dickes fettes Oel, noch önanthylsäurehaltig, und in der Salpetersäure gelöste Korksäure und Kleesäure bleiben. Tilley (*Ann. Pharm.* 39, 160). Ausserdem wird viel Azelaïnsäure, aber keine Sebacylsäure erzeugt. Arppe (*Ann. Pharm.* 120, 288; 124, 98). Erhitzt man sehr langsam mit verdünnter Salpetersäure, so lässt das Gemenge viel Blausäure übergehen und setzt, wenn vor der Bildung der Korksäure erkältet wird, harte, farrenkrautartige Krystalle einer in Wasser und Weingeist löslichen Säure ab. Diese schmilzt beim Erhitzen mit sauren Dämpfen, bildet ein in viel Wasser lösliches Barytsalz und ein Silbersalz, das beim Erhitzen verpufft. Sie hält im Mittel 20,92 Proc. C, 10,34 N, 4,39 H und 64,35 O, der Formel $C^{14}X^{3}H^{17}O^{20}$ (21,05 C, 10,52 N, 4,26 H und 64,17 O) entsprechend. Bouis.

Mit *Chlorkalk* wird aus Ricinusöl Chloroform erhalten. Chautard. — Erzeugt beim Erhitzen mit *2fach-chromsaurem Kali*, Schwefelsäure und Wasser Oenanthylsäure und ein neutrales flüchtiges Oel, von der Zusammensetzung des Mylaldids (V, 550). Arzbächer (*Ann. Pharm.* 73, 200). — Beim Hinstellen oder Erhitzen mit weingeistigem *Ammoniak* wird Ricinolamid (VII, 1567) erhalten. Boullay. Bouis.

Durch Erwärmen mit wässrigen *Alkalien* wird das Oel leicht verseift. Hierbei und beim Zerlegen der Seife werden 8 Proc. vom Oel an Glycerin und 94 Proc. ölige Fettsäuren erhalten, letztere aus viel Ricinölsäure und wenig festen Fettsäuren bestehend. Bussy u. Lecanu. Vergl. die Zersetzung mit überschüssigem Alkali bei Ricinölsäure.

Ueber die *festen Fettsäuren des Ricinusöls* sind von einander abweichende Angaben gemacht. a. Nach Bussy u. Lecanu scheidet das ölige Gemisch fetter Säuren bei 15 bis 18° höchstens 1/5 Proc. einer Säure von 130° Schmelzpunct, Bussy u. Lecanu's Margaritinsäure, dann bei 10 bis 12° Ricinsäure von 22° Schmelzpunct aus. *Margaritinsäure* bildet nach dem Umkrystallisiren und Pressen perlglänzende Blättchen, 70,5 Proc. C, 10,9 H und 18,6 O haltend, ist theilweis unzersetzt destillirbar, schwieriger als Margarinsäure in Weingeist löslich und bildet ein in Weingeist unlösliches Magnesiasalz. — *Ricinsäure* ist auch im Destillat des Ricinusöls enthalten, weiss, perlglänzend; nach dem Schmelzen krystallisch erstarrend und fast unzersetzt destillirbar. Sie hält 73,56 Proc. C, 9,86 H und 16,58 O, löst sich sehr leicht in Weingeist und Aether. Das aus 1 Th. Bittererde und 10 Th. Säure bereitete Salz bläut, in Weingeist gelöst,

rothes Lackmuspapier, löst sich nicht merklich in Wasser, aber sehr leicht in Weingeist, daraus in weissen, glänzenden Nadeln krystallisirbar. Das alkalisch reagirende Bleisalz löst sich sehr leicht in Weingeist. Dieses Verhalten der Salze unterscheidet die Ricinsäure von anderen fetten Säuren. Bussy u. Lecanu. — b. Nach Saalmüller wird die feste Säure schwierig durch Hinstellen der rohen Ricinölsäure, leichter und vollständiger nach Zusatz von $^1/_3$ Maass Weingeist durch Erkälten auf — 10 bis 12° geschieden. Die anschiessenden Blättchen zeigen nur bei Alkaligehalt den Schmelzpunct der Margaritinsäure, gereinigt schmolzen sie *ein Mal* bei 74°, bei 68 bis 70° erstarrend und hielten 76,85 Proc. C, 12,74 H, 10,41 O, waren also hier als Stearinsäure zu betrachten. Ein *zweites Mal* zeigten sie bei gleichem Schmelzpunct (74°) die Zusammensetzung der Palmitinsäure (Mittel 74,66 Proc. C, 12,65 H und 12,69 O). Ein *drittes Mal* wurden aus dem freiwillig entstandenen Absatz des Ricinusöls weisse Körner und Tafeln von 51°, nach dem Destilliren von 54° Schmelzpunct erhalten, nach nicht übereinstimmenden Analysen der Formel $C^{60}H^{59}O^{5}$, im Kali- und Silbersalz $C^{60}H^{57}M^{2}O^{5}$ entsprechend. Stets fand Saalmüller zur Zeit nur eine, nicht weiter zerlegbare Säure (*Ann. Pharm.* 64, 108. — *Sill. Am. J.* (2) 8, 263; *Lieb. Kopp* 1850, 403). — c. Beim Aufbewahren grösserer Mengen Ricinusöl entsteht ein Absatz von festem Fett, das nach wiederholtem Behandeln mit Weingeist bei 44° schmilzt und wachsartig erstarrt. Es liefert beim Verseifen und Zerlegen der Seife eine Säure von 72° Schmelzpunct, die durch Umkrystallisiren aus Weingeist nicht weiter zerlegt werden kann und von demselben Schmelzpunct aus dem abgepressten Oel gewonnen wird, wenn man dieses in Bleisalz verwandelt und durch Aether von den löslichen Bleisalzen befreit. Die Lösung dieser Säure in 50 Th. kochendem Weingeist gesteht bei 12° fast ganz. Die Säure hält 74,05 Proc. C, 13,18 H, 12,77 O, im Silbersalz 52,39 Proc. C, 9,35 H, 29,40 Ag und 8,86 O, ist also bei dem Schmelzpunct der Stearinsäure wie Palmitinsäure zusammengesetzt, aber flüchtiger als Stearinsäure und als eigenthümlich zu betrachten. Scharling (*J. pr. Chem.* 45, 434).

2. *Oel von Jatropha Curcas* (VIII, 24). — *Oleum Cicinum.* Farblos, von 0,91 spec. Gew. bei 19°, geruchlos, schmeckt milde. Erstarrt bei — 8° butterartig. — Verschluckt langsam den Sauerstoff der Luft. Liefert beim Erhitzen Akroleïn, Sebacylsäure und andere Producte. Nach dem Einleiten von Schwefligsäuregas 3 Monate sich selbst überlassen, scheidet es Krystallwarzen einer Säure ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist bei 58° schmilzt und wie Isocetinsäure (VII, 1282) zusammengesetzt ist. — Verkohlt bei 110° mit Vitriolöl. Wird durch Untersalpetersäure teigig, nicht ganz fest. — Salpetersäure entwickelt Salpetergas und Blausäure, macht feste Fettsäuren frei und erzeugt endlich Korksäure. — Bildet mit weingeistigem Ammoniak Isocetamid (VII, 1282). — Löst sich kaum in Weingeist. — Verseift langsam mit Kalilauge, rasch mit Natronlauge, die harte weisse Seife hält Isocetinsäure und eine flüssige Oelsäure von der Formel $C^{36}H^{34}O^{6}$, die bei — 10° nicht erstarrt, und zwei in Aether lösliche Bleisalze $C^{36}H^{33}PbO^{6}$ und $2C^{36}H^{33}O^{5}$, (PbO, HO) bildet. Bouis (*Compt. rend.* 39, 923; *Pharm. Centr.* 1854, 913; *Chem. Gaz.* 1854, 469). Da das Oel nach Arnaudon u. Ubaldini (*Lieb. Kopp* 1858, 536) beim Erhitzen mit Kalihydrat Caprylalkohol liefert, so ist die flüssige Oelsäure ohne Zweifel als Ricinölsäure zu betrachten.

3. *Oel der Früchte von Jatropha glauca u. J. glandulifera.* — Gelb, von 0,963 spec. Gew., gesteht bei + 5°. Lepine.

4. Schwammiger Rückstand von der trocknen Destillation des Ricinusöls.

Bussy u. Lecanu. *J. Pharm.* 13, 57.
Stanek. *J. pr. Chem.* 63, 138.
Bouis. *N. Ann. Chim. Phys.* 44, 80.

Wird der beim Destilliren von Ricinusöl nach VII, 1559 bleibende Rückstand durch Weingeist, Bussy u. Lecanu, durch Weingeist und Aether, Stanek,

Wasser und Weingeist, BOUIS, von Akroleïn und Resten des Oels befreit, so bleibt eine elastische, blassgelbe, geruch- und geschmacklose Masse, die beim Austrocknen etwas zerreiblich wird. BUSSY u. LECANU.

Die Masse hält im Mittel bei 100° 77,15 Proc. C, 10,77 H und 12,08 O, der Formel $C^{42}H^{34}O^{5}$ (Rechn. 77,30 Proc. C, 10,42 H, 12,28 O) entsprechend und ist nach ihrem Verhalten gegen Kalilauge als pyroricinsaures Akryloxyd zu betrachten. STANEK. Sie hält 73,2 Proc., C, 10,9 H und 15,9 O, der Formel $C^{36}H^{32}O^{6}$ (Rechnung 72,97 C, 10,81 H, 16,22 O) gemäss, ist verseifbar, bildet ein in Ammoniak lösliches Silbersalz und ein Barytsalz, $C^{36}H^{31}BaO^{6}$, mit 21 Proc. Baryt, unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether. BOUIS.

Die schwammige Masse zersetzt sich in der *Hitze* ohne zu erweichen (unter Bildung von Akroleïn, STANEK) und *verbrennt* bei Luftzutritt langsam mit heller, wenig russender Flamme. — Wird durch *Salpetersäure*, *Vitriolöl* und *Salzsäure* nicht merklich verändert. BUSSY u. LECANU. — Zerfällt beim Verseifen mit conc. Kalilauge in Pyroricinsäure (VII, 1562) und ein braunes Harz. Dabei tritt Geruch nach Aldehydharz auf. STANEK sieht nach diesem Verhalten (gegen BOUIS) den Körper als Acroleïnverbindung ($C^{42}H^{34}O^{5} = C^{36}H^{30}O^{3},C^{6}H^{4}O^{2}$) an. Verdünnte Kalilauge wirkt nicht. BUSSY u. LECANU.

Weingeist, *Aether*, *flüchtiges* und *fettes Oel* wirken selbst beim Kochen nicht lösend. BUSSY u. LECANU.

5. Pyroricinsäure.

STANEK. *Wien. Acad. Ber.* 12, 588; *J. pr. Chem.* 63, 138; *Pharm. Centr.* 1854, 613; *Chem. Gaz.* 1854, 381.

Aporicinsäure. BERZELIUS. Schon von BUSSY u. LECANU bemerkt.

Bildung. Vergl. oben.

Darstellung. Man unterwirft Ricinusöl in der Retorte über freiem Feuer der Destillation, bis der Rückstand sich unter Gasentwicklung aufbläht, und entzieht dem erkalteten Rückstande durch auf einander folgende Behandlung mit Weingeist, Aether und Weingeist alles in diesen Flüssigkeiten lösliche. Der ungelöst bleibende Theil, STANEK's pyroricinsaures Akryloxyd (vergl. oben) wird mit Kalilauge verseift, ausgesalzen und durch Auflösen der Seife in Wasser und Fällen mit salzsaurem Kalk in Kalkseife verwandelt. Man zieht die Kalkseife mit Aether aus, zerlegt sie mit Salzsäure, löst sie wieder in Kalilauge, fällt mit Bleizucker, zerlegt das Bleisalz unter Weingeist mit Hydrothion, vermischt die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung mit Wasser und verjagt den Weingeist.

Nach mehrstündigem Trocknen bei 100° dickflüssige bernsteingelbe oder bräunliche Masse von eigenthümlichem Geruch. Verliert bei längerem Trocknen noch Wasser, das nach 3 Tagen bei 100° bleibende Product hält 82,5 Proc. C, der Formel $C^{36}H^{30}O^{3}$ entsprechend. STANEK.

Mehrere Stunden bei 100°.			STANEK.
36 C	216	70,59	70,40
34 H	34	11,11	11,00
7 O	56	18,30	18,60
$C^{36}H^{34}O^{7}$	306	100,00	100,00

So nach STANEK. Er sieht, der Analyse des Bleisalzes zufolge, die Säure für $C^{36}H^{31}O^{4}$ an.

Zersetzungen. Beim Trocknen vergl. oben. — Die frisch bereitete Kaliseife, mit überschüssigem Natronkalk auf 260° erhitzt, lässt einen (sebacylsäurefreien) Rückstand, aus dem Schwefelsäure Caprylsäure freimacht.

Löst sich nicht in *Wasser*. — Bildet mit *Bittererde* ein in Wasser und Weingeist unlösliches Salz. BUSSY u. LECANU.

Bleisalz. Darstellung vergl. oben. Löst sich durchaus nicht in Weingeist und Aether.

	Bei 100°.		STANEK.
36 C	216	56,58	56,65
30 H	30	7,86	7,66
3 O	24	6,29	7,05
PbO	111,8	29,27	28,64
$C^{36}H^{30}PbO^{4}$	381,8	100,00	100,00

Löst sich in schwachem *Weingeist* weniger reichlich als Oelsäure. BUSSY u. LECANU (*J. Pharm.* 13, 57).

6. Ricinin.

TUSON. *Chem. News* 9, 209; *Krit. Zeitschr.* 7, 309; *Chem. Soc.* 17, 195.

Ein Alkaloïd der Ricinussamen. Die Crotonsamen halten eine ähnliche, vielleicht dieselbe Base.

Darstellung. Man erschöpft die zerquetschten Samen durch wiederholtes Auskochen mit Wasser, kolirt, verdunstet nach möglichster Entfernung des Oels den Absud zum Extract, kocht dieses mit Weingeist aus, filtrirt, trennt die Tinctur nach 24 Stunden von ausgeschiedenem Harz und destillirt den Weingeist ab. Aus dem Rückstande scheiden sich beim Stehen Krystalle von Ricinin, die man durch Umkrystallisiren aus Weingeist mit Hülfe von Kohle reinigt.

Eigenschaften. Farblose, rectanguläre Säulen und Blättchen, von schwachem Bittermandelgeschmack. Schmilzt beim Erhitzen zur farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu Krystallnadeln erstarrt. Zwischen zwei Uhrgläsern unverändert sublimirbar. Stickstoffhaltig.

Verbrennt bei stärkerem Erhitzen auf Platinblech mit leuchtender, russender Flamme. Löst sich in Vitriolöl ohne Färbung, chromsaures Kali färbt die Lösung grün. — Löst sich in Salpetersäure ohne rothe Dämpfe zu entwickeln, beim Abdampfen bleiben farblose Nadeln, welche beim Uebergiessen mit Wasser mattweiss werden.

Ricinin löst sich in *Wasser.* — Es bildet mit *Salzsäure* eine Verbindung, die sich beim Abdampfen ihrer Lösung zersetzt. — Seine Lösung erstarrt mit *Chlorquecksilber* nach einigen Minuten zur schönen Krystallnadelmasse. — Seine salzsaure Lösung liefert erst beim Abdampfen mit *Chlorplatin* orangefarbene Octaëder des Doppelsalzes.

Ricinin löst sich in *Weingeist*, kaum in *Aether* und in *Benzol.*

Ricinölvinester.

$$C^{40}H^{38}O^{6} = C^{4}H^{5}O,C^{36}H^{33}O^{5}.$$

SAALMÜLLER. *Ann. Pharm.* 64, 123.

Ricinölsaures Aethyloxyd.

Wird durch Einleiten von Salzsäuregas in weingeistige Ricinölsäure [in weingeistiges Ricinusöl, ROCHLEDER (*Ann. Pharm.* 59, 260)] erhalten und durch Fällen mit Wasser, Waschen mit alkalischem und reinem Wasser gereinigt.

Weingelbes Oel, nicht ohne Zersetzung destillirbar.

			SAALMÜLLER.
40 C	240	73,62	73,87
38 H	38	11,66	11,76
6 O	48	14,72	14,37
$C^{4}H^{5}O,C^{36}H^{33}O^{5}$	326	100,00	100,00

Ricinelaïdinvinester.

$$C^{40}H^{38}O^{6} = C^{4}H^{5}O,C^{36}H^{33}O^{5}.$$

Playfair. *Phil. Mag. J.* 29, 479.

Wird aus weingeistiger Ricinelaïdinsäure durch Salzsäuregas erhalten.

Schmilzt bei 16°. Playfair. Bouis. — Löst sich wenig in kaltem, sehr leicht in heissem Weingeist.

			Playfair. Mittel.
40 C	240	73,62	72,43
38 H	38	11,66	12,13
6 O	48	14,72	15,44
$C^{4}H^{5}O,C^{36}H^{33}O^{5}$	326	100,00	100,00

Ricinelaïdin.

$$C^{78}H^{72}O^{14} = C^{6}H^{6}O^{4},2C^{36}H^{33}O^{5}.$$

Literatur vergl. bei Ricinelaïdinsäure (VII, 1557).

Palmin. — Von Boudet entdeckt.

Bildung. 1. Aus Ricinusöl und Untersalpetersäure (VII, 1560). — 2. Aus Ricinusöl und schwefliger Säure (VII, 1560).

Darstellung. Man leitet Untersalpetersäuregas in Ricinusöl oder schüttelt das Oel mit 3 Proc. seines Gewichts an salpetriger Salpetersäure, wodurch es sich röthlich färbt und zur festen, bald gelben, spröden, wachsartigen, bald durchscheinenden, glasartigen Masse erstarrt. Diese wird durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Weingeist, Bouis, aus Aether, Playfair, gereinigt.

Kleine, weisse Warzen. Bouis. Undurchsichtige amorphe Körner. Playfair. Schmelzpunct: 43° Playfair, 45° Bouis, 62 bis 66° Boudet, erstarrt langsam, bleibt lange teigig.

			Playfair. Mittel.	Bouis. Mittel.
78 C	468	71,78	72,95	71,45
72 H	72	11,04	11,49	11,07
14 O	112	17,18	15,56	17,48
$C^{6}H^{6}O^{4},2C^{36}H^{33}O^{5}$	652	100,00	100,00	100,00

Playfair gab die Formel $C^{37}H^{34}O^{6}$, Bouis die obige.

Zersetzungen. Färbt sich in unreinem Zustande an der *Luft* braun. Bouis. — Verhält sich bei der *trocknen Destillation* dem Ricinusöl ähnlich, es wird ein dunkelrothbrauner, schwammiger Rückstand erhalten und ein Destillat, welches Oenanthol [Bertagnini (*Ann. Pharm.* 85, 282)] und eine noch bei 0° flüssige, ölartige Säure, aber keine Ricinelaïdinsäure hält. Boudet. Verflüchtigt man aus dem Destillat das Oenanthol mit Wasserdämpfen, so bleibt eine feste Säure 73,82 Proc. C, 11,21 H haltend. Bouis. — Bei vorsichtigem Verfahren kann die trockne Destillation ohne Bildung des schwammigen Rückstands zu Ende geführt wer-

den, wo dann viel Akroleïn und feste Kohlenwasserstoffe übergehen und wenig Kohle bleibt. Bouis. — Ricinelaïdin ist verseifbar, doch schwieriger als Ricinusöl, es verbreitet dabei den Geruch nach flüchtigem Oel. Boudet. — Liefert beim Destilliren mit überschüssigem *Kalihydrat* Caprylalkohol, sebacylsaures Kali und zwei andere Säuren. Bouis. Vergl. VII, 1553.

Löst sich wenig in kaltem *Weingeist*, Playfair; bei 30° in 2 Th. Weingeist von 36 Gr., noch leichter in kochendem Weingeist. Boudet. Löst sich leicht in *Aether*. Boudet.

Bromkern $C^{36}BrH^{35}$.

Bromstearinsäure.

$$C^{36}BrH^{35}O^4 = C^{36}BrH^{35},O^4.$$

A. C. Oudemans jun. *J. pr. Chem.* 89, 193.

Vergl. VII, 1527.

Man erhitzt 7 Th. Stearinsäure mit Wasser und 4 Th. Brom im zugeschmolzenen Rohr auf 130 bis höchstens 140°, bis die braune Farbe des Broms verschwunden und das Gemenge zum gelben, krystallisch erstarrenden Oel geworden ist. Der Inhalt des Rohrs nach dem Wegwaschen des Hydrobroms in seinem 20-fachen Gewichte warmen Weingeists von 80 Proc. gelöst, scheidet beim Abkühlen unveränderte Stearinsäure aus, was man durch Erkälten auf — 10° befördert. Die übrig gebliebene Flüssigkeit wird mit ihrem Maass Wasser und überschüssiger krystallisirter Soda versetzt und im Wasserbade zur Trockne verdunstet, wo eine zähe Salzmasse bleibt. Man kocht dieselbe mit 10 Th. Weingeist von 80 Proc. aus, filtrirt möglichst heiss, sammelt die aus dem Filtrat niederfallenden Krystalle von bromstearinsaurem Natron, von denen nach dem Einengen noch mehr erhalten wird, und reinigt sie durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist. In der Mutterlauge bleibt bibromstearinsaures Natron.

Aus dem Natronsalz wird die Bromstearinsäure durch verdünnte Schwefelsäure geschieden.

Eigenschaften. Gelbe, undeutlich krystallische Masse von 41° Schmelzpunct und 1,0653 spec. Gew. bei 20°.

Wird beim Erhitzen mit überschüssiger *Kalilauge* nur sehr langsam zersetzt. — Beim Erhitzen von bromstearinsaurem Silberoxyd mit Wasser werden Bromsilber und die Säure $C^{36}H^{34}O^4$ = Stearidinsäure (VII, 1501) gebildet.

Bromstearinsäure löst sich nicht in *Wasser*. Sie bildet mit den Alkalien seifenartige Verbindungen, die aus Weingeist krystallisiren.

Bromstearinsaures Kali ist leichter löslich als das Natronsalz.

Bromstearinsaures Natron. — Darstellung s. oben.

			Oudemanns. Mittel.
36 C	216	56,10	55,90
Br	80	20,78	21,08
34 H	34	8,83	8,87
3 O	24	6,24	6,22
NaO	31	8,05	7,93
$C^{36}BrH^{34}NaO^4$	385	100,00	100,00

Die bromstearinsauren Alkalien fällen die *Metallsalze*. Die Säure löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Bromkern $C^{36}Br^2H^{34}$.

Bibromstearinsäure.

$$C^{36}Br^2H^{34}O^4 = C^{36}Br^2H^{34},O^4.$$

Oudemanns. *J. pr. Chem.* 89, 193.

Wird bei Darstellung von Bromstearinsäure durch Erhitzen von Brom mit Stearinsäure nach VII, 1565 gebildet und dort als unkrystallisirbares Natronsalz erhalten. Dieses ist braun, zähe, sehr hygroskopisch, löst sich leicht in Weingeist und bildet mit Wasser trübe, seifenartige Lösung. Es hält nach dem Trocknen bei 130° 32,5 Proc. Brom und 6,59 Proc. Natron, der Formel $C^{36}Br^2NaH^{33}O^4$ annähernd entsprechend (Rechnung 34,7 Proc. Br, 6,68 NaO).

Chlorkern $C^{36}Cl^{10}H^{26}$.

Chlorstearinsäure.

$$C^{36}Cl^{10}H^{26}O^4 = C^{36}Cl^{10}H^{26},O^4.$$

Hardwick. *Chem. Soc. Qu. J.* 2, 232; *Ann. Pharm.* 72, 270.
Chlorbassiasäure. Vergl. VII, 1282.

Man behandelt Stearinsäure bei 100° mit trocknem Chlorgas, wo sie anfangs dickflüssiger, endlich zum festen Harz wird.

			Hardwick. Mittel.
36 C	216	34,06	34,37
10 Cl	355	56,78	57,16
26 H	26	4,10	4,37
4 O	32	5,06	4,10
$C^{36}Cl^{10}H^{26}O^4$	629	100,00	100,00

Bildet mit *Kali* amorphe Seife, die auch aus Weingeist nicht krystallisirt. *Barytsalz* und *Bleisalz* sind in Wasser unlöslich.

Amidkern $C^{36}AdH^{35}$.

Stearinamid.

$$C^{36}NH^{37}O^2 = C^{36}AdH^{35}O^2.$$

H. Carlet. *Par. Soc. Bull.* (1859). 1, 76.

Wird wie Palmitinamid erhalten. Erstarrt nach dem Schmelzen bei 107°5, aber ist vielleicht noch unrein. Die durch weingeistiges Kali aus dem Amid geschiedene Säure erstarrt bei 69°5.

			Carlet.	
36 C	216	76,33	74,92	75,74
N	14	4,94	5,00	
37 H	37	13,07	11,87	13,90
2 O	16	5,66		
$C^{36}NH^{37}O^2$	283	100,00		

Stearinanilid.

$$C^{48}NH^{41}O^2 = C^{36}(NH.C^{12}H^5)H^{35},O^2.$$

Pebal. *Ann. Pharm.* 91, 151.

Man destillirt über Stearinsäure einen Ueberschuss von Anilin bei 230° des Oelbades ab, wo alle Stearinsäure in Anilid übergeht; und reinigt durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist. $C^{36}H^{36}O^4 + C^{12}NH^7 = C^{48}NH^{41}O^2 + 2\,HO$.

Weisse, feine, glänzende Nadeln von 93°6 Schmelzpunct, beim Erkalten zur strahlig-krystallischen Masse erstarrend. — Die weingeistige Lösung fällt aus salpetersaurem Silber keine Silberverbindung.

			Pebal. Mittel.
48 C	288	80,22	80,00
N	14	3,90	
41 H	41	11,42	11,57
2 O	16	4,46	
$C^{48}NH^{41}O^2$	359	100,00	

Sauerstoffamidkern $C^{36}AdH^{33}O^2$.

Ricinolamid.

$$C^{36}NH^{35}O^4 = C^{36}AdH^{33}O^2,O^2.$$

Boullay. *N. J. Pharm.* 5, 329; Ausz. *Compt. rend.* 32, 223.
Bouis. *Compt. rend.* 33, 144; *Ann. Pharm.* 80, 304; *J. pr. Chem.* 54, 46; *Pharm. Centr.* 1851, 796; Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 44, 96.

Von Boullay 1843 entdeckt.

Bildung u. *Darstellung.* Man lässt weingeistiges Ricinusöl 3 bis 4 Monate mit Ammoniakgas gesättigt stehen oder erhitzt ein solches Gemenge 3 bis 4 Tage in verschlossenem Gefässe im Kochsalzbade. Das durch Auspressen und Abdampfen der weingeistigen Mutterlauge gewonnene Product wird durch Umkrystallisiren aus Weingeist, Fällen seiner weingeistigen Lösung mit Wasser und nochmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt.

Eigenschaften. Weisse Krystallwarzen, bei 66° zur durchsichtigen Flüssigkeit schmelzend. Erstarrt zur matten, zerbrechlichen Masse.

			Bouis.
36 C	216	72,72	69,51 bis 73,36
N	14	4,71	4,00 „ 4,74
35 H	35	11,78	11,40 „ 12,09
4 O	32	10,79	
$C^{36}NH^{35}O^4$	297	100,000	

Zersetzungen. 1. *Brennt* mit russender Flamme. — 2. Löst sich in *Vitriolöl* mti rother Farbe. — 3. Wird durch *verdünnte Säuren* ohne Färbung in Ammoniaksalz und Ricinölsäure zerlegt. — 4. Heisse und concentrirte *Kalilauge* bildet unter Ammoniakentwicklung ricinölsaures Kali, das bei höherer Temperatur weiter in sebacylsaures Salz und Caprylalkohol zerfällt. Vergl. VII, 1553.

Verbindungen. Löst sich nicht in *Wasser*, aber in *Weingeist* und *Aether*.

Ricinelaïdinamid.

$$C^{36}NH^{35}O^4 = C^{36}AdH^{33}O^2,O^2.$$

Rowney. *Chem. Gaz.* 1855, 361; *J. pr. Chem.* 67, 157.

Wird aus Ricinelaïdin durch weingeistiges Ammoniak erhalten, Dem Elaïdinamid (VII, 1523) sehr ähnlich, schmilzt bei 91 bis 93°, erstarrt bei 89°.

			Rowney. Mittel.
36 C	216	72,72	72,78
N	14	4,71	4,79
35 H	35	11,78	11,91
4 O	32	10,79	10,52
$C^{36}NH^{35}O^4$	297	100,00	100,00

Verbindungen, 38 At. Kohlenstoff enthaltend.

Stammkern $C^{38}H^{20}$; *Sauerstoffkern* $C^{38}H^{14}O^6$.

Vulpinsäure.

$$C^{38}H^{14}O^{10} = C^{38}H^{14}O^6,O^4.$$

F. Möller u. A. Strecker. *Ann. Pharm.* 113, 56; Ausz. *Chem. Centr.* 1860, 225; *J. pr. Chem.* 79, 468; *N. Ann. Chim. Phys.* 58, 486.
W. Stein. *Krit. Zeitschr.* 7, 97; *N. Br. Arch.* 118, 230; *Krit. Zeitschr.* 8, 47; *J. pr. Chem.* 93, 366.
Bolley u. Kinkelin. *Züricher Mitth.* 1865, 1; *J. pr. Chem* 93, 354.

Vulpulin. Von Bebert (*J. Pharm.* 17, 696) 1831 in *Cetraria vulpina* entdeckt und unvollkommen beschrieben, so dass Berzelius und Gerhardt das Vulpulin für einerlei mit Chrysophansäure (VII, 1102) hielten; von Möller u. Strecker untersucht. — In *Parmelia parietina*, welche nicht wie die von Rochleder u. Heldt (VII, 1103) an Bäumen, sondern im unentwickelten Zustande an Sandsteinfelsen wuchs, fand Stein statt der Chrysophansäure sein *Chrysopikrin*, welches dann Bolley, Strecker und Stein selbst als Vulpinsäure erkannten, daher auch das *harzige Wandflechtengelb* von Schrader, das *Parmelgelb* von Herberger Vulpinsäure sein könnten. Vergl. VII, 1102.

Darstellung. 1. Wird der Waudflechte durch Schwefelkohlenstoff fast rein entzogen. Stein. — 2. Man übergiesst 1 Theil der Cetraria mit 20 Theilen lauwarmem Wasser und etwas Kalkmilch, kolirt nach 6-stündigem Stehen, zieht den Rückstand noch ein Mal mit dersel-

ben Menge Wasser und Kalkmilch aus und übersättigt die vereinigten Auszüge mit Salzsäure. Die niedergefallenen Flocken werden nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser oder aus Weingeist gereinigt. MÖLLER u. STRECKER. Kochendes Wasser wirkt beim Ausziehen nachtheilig. — Auch Chloroform, MÖLLER u. STRECKER, Weingeist, BEBERT, entziehen der Cetraria die Vulpinsäure.

Eigenschaften. Schwefelgelbe, durchsichtige, grosse Pyramiden des zwei- und ein-gliedrigen Systems oder Nadeln. MÖLLER u. STRECKER. BOLLEY. Zeigt aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt die Farbe des 2-fach-chromsauren Kalis, wird aus Weingeist weniger roth erhalten, aus den alkalischen Lösungen durch Säuren schwefelgelb gefällt. STEIN. Schmilzt über 100°, MÖLLER u. STRECKER, bei 110°, BOLLEY, 140°, STEIN, erstarrt beim Erkalten krystallisch und sublimirt (bei 120° BOLLEY) in gelben kleinen Blättchen, BOLLEY, in langen Nadeln mit Benzoegeruch. Für sich geschmacklos, schmeckt in Weingeist gelöst sehr bitter. STEIN.

			MÖLLER u. STRECKER. Mittel.	BOLLEY.	STEIN.
38 C	228	70,81	70,63	70,74	70,69
14 H	14	4,35	4,33	4,56	4,41
10 O	80	24,84	25,04	24,70	24,91
$C^{38}H^{14}O^{10}$	322	100,00	100,00	100,00	100,00

Früher nach STEIN $C^{30}H^{10}O^{8}$.

Zersetzungen. 1. Zerfällt beim *Erhitzen* unter Entwicklung von gelbem Rauch, der sich als Mehl und in Tropfen verdichtet und lässt viel Kohle. — 2. Wird durch Kochen mit überschüssiger *Kalilauge* unter Aufnahme von 6 At. Wasser in Oxatolylsäure, Kohlensäure und Holzgeist zerlegt. $C^{38}H^{14}O^{10} + 6HO = C^{32}H^{16}O^{6} + 4CO^{2} + C^{2}H^{4}O^{2}$. — 3. Beim Kochen mit *Barytwasser* werden unter Aufnahme von 8 At. Wasser Oxalsäure, Holzgeist und Alphatoluylsäure erzeugt. $C^{38}H^{14}O^{10} + 8HO = 2C^{16}H^{8}O^{4} + C^{4}H^{2}O^{8} + C^{2}H^{4}O^{2}$. MÖLLER u. STRECKER. BOLLEY erhielt Oxalsäure, aber statt Holzgeist Oeltropfen von Bittermandelgeruch. — 4. *Natriumamalgam* entfärbt die alkalische Lösung, worauf Salzsäure einen grüngelben Körper ausfällt, der Gerbsäure im Verhalten gegen Brechweinstein und salzsaures Eisenoxyd ähnlich. — 5. *Chlorkalklösung* bildet rothes amorphes Harz und flüchtiges Oel von Bittermandel-, Aepfel- und Zimmtgeruch; so wirkt auch 12-stündiges Erhitzen mit schwefelsäurehaltigem Wasser auf 160°. — 6. Reducirt *Kupferoxydkali* auch nach dem Kochen mit Säuren oder Alkalien nicht. STEIN.

Verbindungen. Löst sich selbst in kochendem *Wasser* fast gar nicht. Färbt sich beim Uebergiessen mit *Vitriolöl* hochroth und löst sich mit braunrother Farbe, welche durch Wasser blassgelb wird. BOLLEY.

Die Säure vereinigt sich mit den Basen zu Salzen, $C^{38}MH^{13}O^{10}$. Die der Alkalien und alkalischen Erden sind krystallisirbar, die der

schweren Metalle unlöslich in Wasser. Sie treibt aus den kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus. MÖLLER u. STRECKER.

Ammoniaksalz. — Aus der Lösung der Säure in warmem wässrigem Ammoniak werden beim Erkalten gelbe Nadeln erhalten, die beim Erhitzen Wasser und Ammoniak abgeben und sich dann nicht mehr ganz in Wasser lösen. MÖLLER u. STRECKER.

	Lufttrocken.		MÖLLER u. STRECKER.
38 C	228	63,84	64,38
N	14	3,92	4,13
19 H	19	5,32	5,11
12 O	96	26,92	26,38
$C^{38}H^{13}O^{9},NH^{4}O + 2Aq$	357	100,00	100,00

Vulpinsaures Kali. — Man löst die Säure in wässrigem kohlensaurem Kali oder schüttelt ihre weingeistige Lösung mit trocknem kohlensaurem Kali. MÖLLER u. STRECKER. STEIN trägt Vulpinsäure in kochendes weingeistiges Kali, bis davon ungelöst bleibt. — Hellgelbe Nadeln, die bei 100° 4,8 Proc., MÖLLER u. STRECKER, 4,74 Proc., STEIN, Wasser verlieren (2 At. = 4,8 Proc.). Löst sich schwer in Wasser und Weingeist.

	Getrocknet.		MÖLLER u. STRECKER.	STEIN.
38 C	228	63,30	63,64	
13 H	13	3,61	3,61	
9 O	72	19,99	20,11	
KO	47,2	13,10	12,64	12,9
$C^{38}KH^{13}O^{10}$	360,2	100,00	100,00	

Vulpinsaurer Baryt. — Kocht man Vulpinsäure mit feuchtem kohlensaurem Baryt, so werden beim Erkalten hellgelbe Nadeln erhalten, die sich beim Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist in orangegelbe Krystalle oder auch in ein Gemenge von helleren und dunkleren Krystallen von verschiedenem Wassergehalt verwandeln. — Die helleren Krystalle verlieren bei 100° 14,1 Proc. = 7 At. Wasser (Rechn. 13,9 Proc.). MÖLLER u. STRECKER. Aehnliches fand auch STEIN.

	Getrocknet.		MÖLLER u. STRECKER.
38 C	228	58,52	58,40
13 H	13	3,33	3,52
9 O	72	18,49	18,68
BaO	76,6	19,66	19,40
$C^{38}BaH^{13}O^{10}$	389,6	100,00	100,00

BOLLEY fand 20,05, STEIN 18,56 Proc. BaO und 14,06 Proc. Wasser.

Weingeistige Vulpinsäure fällt *Bleizucker* nicht, sie trübt *Bleiessig* und erzeugt schwefelgelben Niederschlag. — Sie färbt *salzsaures Eisenoxyd* tiefer gelb. STEIN. BOLLEY.

Vulpinsaures Silberoxyd. — Aus dem Kalisalz fällt salpetersaures Silberoxyd gelben Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser bei 100° nur wenig an Gewicht verliert und

sich dabei schwärzt. Löst sich in wässerigem Ammoniak. Löst sich in kochendem Wasser unter theilweiser Zersetzung.

			Möller u. Strecker.
38 C	228	53,15	54,10
13 H	13	3,03	2,99
10 O	80	18,65	17,75
Ag	108	25,17	25,16
$C^{38}AgH^{13}O^{10}$	429	100,00	100,00

Vulpinsäure löst sich leicht in *Schwefelkohlenstoff*. Stein. — Sie löst sich in 200 Theilen kochendem, 376 Theilen kaltem *Weingeist* von 80 Proc., Stein, in 588 Theilen Weingeist von 90 Proc. bei 17°, in 88,3 Theilen beim Kochen, beim Erkalten bleibt $^1/_{286}$ gelöst. Bolley. Auch in kochendem absolutem Weingeist schwierig, leichter löslich in *Aether* und besonders leicht in *Chloroform*. Möller u. Strecker.

Nachtrag zu VI, 385.

1. Alphatoluylsäure.

$$C^{16}H^8O^4 = C^{16}H^8,O^4.$$

Cannizaro. *N. Ann. Chim. Phys.* 45, 468; *Ann. Pharm.* 96, 246; *Chem. Gaz.* 1855, 428; *Lieb. Kopp* 1855, 622. — *Par. Soc. Bull.* 1861, 68; *Ann. Pharm.* 119, 253; *Lieb. Kopp* 1861, 421. — *Compt. rend.* 54, 1225; *Ann. Pharm.* 124, 252; *Lieb. Kopp* 1862, 267.
Möller u. Strecker. *Ann. Pharm.* 113, 64.

Bildung. 1. Das durch Kochen von Monochlortoluol, $C^{14}H^7Cl$ [sei dieses durch Einwirkung von Chlor auf Toluol (nach VI, 225), oder durch Salzsäure aus Benzalkohol (VI, 12) erhalten] mit Weingeist und Cyankalium erhaltene Cyanbenzyl, $C^{14}H^7Cy$, entwickelt bei anhaltendem Kochen mit concentrirter Kalilauge Ammoniak, dabei zugleich Alphatoluylsäure bildend. $C^{16}NH^7 + 4HO = C^{16}H^8O^4 + NH^3$. Cannizaro. — 2. Beim Kochen von Vulpinsäure mit Barytwasser (VII, 1569). Möller u. Strecker.

Darstellung. Man kocht Vulpinsäure mit warm gesättigtem Barytwasser mehrere Stunden oder bis sich die Lösung völlig entfärbt hat, wobei sich Holzgeist verflüchtigt und oxalsaurer Baryt als krystallisches Pulver ausscheidet; schlägt den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure nieder, filtrirt heiss, engt das Filtrat ein, übersättigt es mit Salzsäure und reinigt die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle durch Waschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren.

Eigenschaften. Farblose, breite Krystallblätter, der Benzoesäure sehr ähnlich, die bei 76°5 schmelzen, zur krystallischen, blasigen Masse erstarren und sich schon unter 100° in reizenden Dämpfen verflüchtigen. Kocht bei 265°5 (corrigirt) und geht unverändert über. Möller u. Strecker. Cannizaro fand Schmelzpunkt der nach Bildung 1 erhaltenen Säure wie Möller u. Strecker, den Siedpunkt derselben zu 261 bis 262°. — Spec. Gew. der festen Säure etwa 1,3, dehnt sich beim Schmelzen stark aus und zeigt bei 83° 1,0778, bei 135° 1,0334 spec. Gew., das des Wassers von 4° = 1 gesetzt. Die Ausdehnung beträgt

zwischen 83° und 135°=0,0429 vom Volumen der Säure bei 83°, also 0,000825 für 1 Grad. MÖLLER u. STRECKER.

			MÖLLER u. STRECKER. Mittel.
16 C	96	70,59	70,50
8 H	8	5,88	5,97
4 O	32	23,53	23,53
$C^{16}H^{8}O^{4}$	136	100,00	100,00.

Isomer mit Toluylsäure (VI, 383) aber gehört noch zur Benzoereihe, wie Zersetzung 2 und 4 zeigen. CANNIZARO.

Zersetzungen. 1. Löst sich in warmer rauchender *Salpetersäure* mit vorübergehender rother Färbung, aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten farblose Nadeln von *Nitroalphatoluylsäure*, die mit Alkalien gelbliche Salze bildet. — 2. Wird durch *Braunstein* oder *chromsaures Kali* und *Schwefelsäure* schwierig und nur dann beim Kochen oxydirt, wenn man das Vitriolöl mit nicht mehr als seinem Gewicht Wasser verdünnte; dabei werden Kohlensäure, Ameisensäure, Bittermandelöl und Benzoesäure erhalten. — 3. Bildet mit *Fünffach-Chlorphosphor* Salzsäure, Chlorphosphorsäure und eine farblose, schwere, rauchende Flüssigkeit = *Alphatoluylchlorid.* Dieses wird durch wässriges Ammoniak in krystallisches *Alphatoluylamid*, $C^{16}NH^{9}O^{2}$, umgewandelt, das sich leicht in kochendem Wasser löst. MÖLLER u. STRECKER. — 4. Das mit ameisensaurem Kalk gemischte Kalksalz liefert beim Destilliren ein mit 2fach-schwefligsaurem Natron zu Krystallen verbindbares Oel = $C^{16}H^{8}O^{2}$, nicht unzersetzt destillirbar und mit Salpetersäure Benzoesäure und Nitrobenzoesäure erzeugend. CANNIZARO.

Alphatoluylsäure löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem *Wasser* in welchem der Ueberschuss der Säure zum Oel schmilzt.

Sie bildet mit *Ammoniak*, den *Alkalien* und den *alkalischen Erden* leicht lösliche und schwierig krystallisirbare Salze. Aus dem Ammoniaksalz fällt *Kupfervitriol* hellgrünen amorphen Niederschlag. MÖLLER u. STRECKER.

Silbersalz. — Wird aus dem Ammoniaksalz durch salpetersaures Silber gefällt. — Feine, farblose Blättchen, die aus kochendem Wasser beim Erkalten anschiessen. MÖLLER u. STRECKER.

			MÖLLER u. STRECKER.
$C^{16}H^{7}O^{4}$	135	55,56	
Ag	108	44,44	44,4
$C^{16}AgH^{7}O^{8}$	243	100,00	

Die Säure löst sich sehr leicht in *Weingeist* und in *Aether*, der sie beim Schütteln der wässrigen Lösung entzieht.

2. Oxatolylsäure.

$$C^{32}H^{16}O^{6} = C^{32}H^{16},O^{6}.$$

MÖLLER u. STRECKER. *Ann. Pharm.* 113, 69.

Bildung. Beim Kochen von Vulpinsäure mit Kalilauge (VII, 1569).

Darstellung. Man kocht Vulpinsäure mit überschüssiger Kalilauge von 1,05 bis 1,15 spec. Gew., so lange Salzsäure aus einer Probe der Flüssigkeit noch einen gelben, und bis sie einen schwach schmutzig gefärbten Niederschlag scheidet und fällt die gebildete Oxatolylsäure durch überschüssige Salzsäure. Reinigung durch Umkrystallisiren aus Weingeist. Beim Kochen wird die alkalische Flüssigkeit heller aber nicht ganz farblos und lässt Holzgeist mit wenig Toluol übergehen.

Eigenschaften. Farblose, vierseitige, gerade rhombische Säulen, hart, spröde und leicht zerbrechlich. Schmilzt bei 154°. Stark sauer. Verliert bei 100° nicht an Gewicht.

Lufttrocken.			Müller u. Strecker. Mittel.
32 C	192	75,00	74,80
16 H	16	6,25	6,15
6 O	48	18,75	19,05
$C^{32}H^{16}O^{6}$	256	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. *Verdampft* bei höherer Temperatur unter Zersetzung und lässt wenig Kohle. — 2. Löst sich in rauchender *Salpetersäure* mit rother, beim Erwärmen verschwindender Färbung; aus der Lösung fällt Wasser gelbes Harz, das beim Kochen mit Kalilauge in Nitrotoluol und Oxalsäure zerfällt, also wohl *Nitroxatolylsäure* ist. — 3. Wird durch längeres Kochen mit *Kalilauge* von 1,2 bis 1,3 spec. Gew. in Oxalsäure und Toluol zerlegt. $C^{32}H^{16}O^{6} + 2HO = C^{4}H^{2}O^{8} + 2C^{14}H^{8}$.

Verbindungen. Löst sich sehr wenig in kochendem *Wasser*, beim Erkalten sich fast ganz abscheidend.

Bildet mit den *Alkalien* leichtlösliche, mit den *alkalischen Erden* schwerlösliche Salze.

Barytsalz. — Wird durch Vermischen der concentr. Lösungen von salzsaurem Baryt und oxatolylsaurem Ammoniak als krystallischer Niederschlag erhalten, der sich beim Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist in Warzen und glänzende Blätter verwandelt. Diese verlieren bei 100° 9,9 Proc. = 4 At. Wasser (Rechn. = 10,0 Proc.).

Getrocknet.			Müller u. Strecker.
32 C	192	59,33	59,25
15 H	15	4,64	4,61
5 O	40	12,36	12,39
BaO	76,6	23,67	23,75
$C^{32}H^{15}BaO^{6}$	323,6	100,00	100,00

Bleisalz. — Aus dem verdünnten wässrigen Ammoniaksalz scheidet warme Bleizuckerlösung feine, farblose Nadeln, kaum löslich in Wasser. — Verliert bei 100° 3,1 Proc. Wasser, bei 120° wenig mehr.

Bei 120°.			Müller u. Strecker.
32 C	192	48,63	48,16
19 H	19	4,81	4,90
9 O	72	18,24	19,49
PbO	112	28,32	27,45
$C^{32}PbH^{15}O^{6} + 4Aq.$	395	100,00	100,00

Silbersalz. — Aus dem Ammoniaksalz und salpetersaurem Silberoxyd. — Krystallischer Niederschlag.

	Bei 100°.		Möller u. Strecker.
32 C	192	52,89	52,87
15 H	15	4,13	4,15
6 O	48	13,22	13,38
Ag	108	29,76	29,60
$C^{32}AgH^{15}O^6$	363	100,00	100,00

Oxatolylsäure löst sich in kaltem *Weingeist*, reichlich in kochendem Weingeist und in *Aether*.

Oxatolylvinester.

$$C^{36}H^{20}O^6 = C^4H^5O,C^{32}H^{15}O^5.$$

Durch Einleiten von Salzsäuregas in die weingeistige Säure oder durch Jodvinafer aus dem Silbersalz zu erhalten.

Farblose Säulen von 45°5 Schmelzpunct. — Löst sich nicht in wässrigem Ammoniak, leicht in Weingeist.

			Möller u. Strecker.
36 C	216	76,06	75,46
20 H	20	7,04	7,00
6 O	48	19,90	17,54
$C^4H^5O,C^{32}H^{15}O^5$	284	100,00	100,00

Stammkern $C^{28}H^{24}$; Sauerstoffkern $C^{28}H^{20}O^4$.

Guajakonsäure.

$$C^{28}H^{20}O^{10} = C^{28}H^{20}O^4,O^6.$$

Hadelich. *Dissertation über Bestandth. des Guajakharzes.* Göttingen 1862; *J. pr. Chem.* 87, 321; *Lieb. Kopp* 1862, 466.

Im Guajakharz zu etwa 70 Proc.

Wird weingeistiges Guajakharz behufs Darstellung von Guajakharzsäure mit weingeistigem Kali vermischt, das ausgeschiedene harzsaure Kali gesammelt und die Mutterlauge bei 30° verdunstet, so bleibt ein dicker Syrup, der sich mit absolutem Weingeist unter Ausscheidung von etwas guajakharzsaurem Kali mischt. Man beseitigt auch dieses, leitet in das Filtrat Kohlensäure ein, verjagt aus der vom kohlensauren Kali getrennten, mit Wasser und etwas Salzsäure versetzten Flüssigkeit den Weingeist und wäscht das ausgeschiedene Harz mit warmem Wasser, worauf es nach dem Erkalten zur spröden braunen Masse wird. Diese wird durch Behandeln mit Aether in sich auflösende Guajakonsäure und ungelöst bleibendes Guajakbetaharz zerlegt. Man fällt die Säure aus der aetherischen Lösung mit Kalilauge, giesst den aufschwimmenden Aether ab, verdünnt die kalische Lösung mit Wasser und fällt sie

mit Bleizucker. Der grüngraue Niederschlag wird unter Wasser mit Hydrothion zerlegt, getrocknet und mit Weingeist ausgezogen, welcher die Guajakonsäure aufnimmt. So hält sie noch Farbstoff, der sich nicht ganz entfernen lässt.

Eigenschaften. Hellbraune, spröde Masse von muscheligem Bruch, zum helleren geruch- und geschmacklosen Pulver zerreiblich. Schmilzt bei 95 bis 100°. Neutral. Linksdrehend.

	Bei 100°.		HADELICH. Mittel.
38 C	228	69,51	68,94
20 H	20	6,09	6,53
10 O	80	24,40	24,53
$C^{38}H^{20}O^{10}$	328	100,00	100,00

Hielt noch 0,8 Proc. Stickstoff.

Liefert beim *Erhitzen* im Rohr öliges Destillat. — *Verbrennt* mit leuchtender Flamme. — Löst sich in *Vitriolöl* mit schön kirschrother Farbe, Wasser fällt violette, schwefelhaltige Flocken. — Bildet mit rauchender *Salpetersäure* tief orangegelbe, mit Wasser mischbare Lösung, in der sich beim Kochen Oxalsäure erzeugt. — Bläut sich vorübergehend mit *Oxydationsmitteln.* — Die weingeistige Säure reducirt aus *Silbersalpeter* Metall.

Löst sich nicht in *Wasser.* Die schmelzende Säure treibt aus kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus und erzeugt in Wasser und Weingeist leicht lösliche, durch Kohlensäure zersetzbare Verbindungen, die nicht krystallisiren. — Aus der weingeistigen Säure fällen essigsaurer Baryt, Strontian und Kalk helle Niederschläge.

Bleisalz. — Die weingeistige Säure wird durch Bleizucker und durch Bleiessig gefällt. Der durch Eingiessen in überschüssigen Bleizucker erzeugte Niederschlag hält 37, der durch Eingiessen in kochenden weingeistigen Bleiessig erhaltene 47,26 Proc. Blei.

	Bei 100 bis 130°.		HADELICH. Mittel.
38 C	228	41,37	41,84
20 H	20	3,63	3,63
12 O	96	17,42	17,48
2 Pb	207	37,56	37,05
$C^{38}H^{18}Pb^{2}O^{10},2HO$	551	100,00	100,00

HADELICH hält die geschmolzene Säure für das Anhydrid, das Bleisalz demnach für $C^{38}H^{20}Pb^{2}O^{12}$.

Guajakonsäure löst sich leicht in *Weingeist*, *Aether*, *Essigvinester*, *Chloroform* und *Essigsäure*, kaum in *Bensol* und *Schwefelkohlenstoff*.

Sauerstoffstickstoffkern $C^{38}NH^{15}O^{8}$.

Chelerythrin.

$$C^{38}NH^{17}O^{8} = C^{38}NH^{15}O^{8},H^{2}.$$

DANA. *Ann. of the Lyc. of New-York* 2, 245; *Mag. Pharm.* 23, 125.
PROBST. *Ann. Pharm.* 29, 120; 31, 250.
POLEX. *N. Br. Arch.* 16, 77.
J. SCHIEL. *Ann. Pharm.* 43, 233. — *Sill. Am. J.* (2) 20, 220; *J. pr. Chem.* 67, 61; Ausz. *N. J. Pharm.* 31, 317; *Lieb. Kopp* 1855, 566.

Als *Sanguinarin* von DANA in der Wurzel von *Sanguinaria canadensis*, als Chelerythrin von PROBST, *Pyrrhopin* von POLEX im *Chelidonium majus* entdeckt; PROBST und SCHIEL zeigten die Einerleiheit beider Körper.

Vorkommen. Im *Chelidonium majus* (VIII, 41). Reichlicher in der Wurzel und in den unreifen Früchten, als im Kraute, neben Chelidonin. PROBST. POLEX. In der Wurzel von *Glaucium luteum* (VIII, 41) neben Glaucopikrin, nicht im Kraut, welches letztere Glaucin enthält. PROBST. — In der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* [(VIII, 41) auch in den Blättern und ohne Zweifel auch in den Samen, GIBB], DANA, neben 1 oder 2 andern Alkaloïden. PROBST. RIEGEL. WAYNE. Siehe unten.

Wurzel und das im Herbst gesammelte Kraut von *Eschholtzia californica* (VIII, 41) halten Chelerythrin oder ein sehr ähnliches Alkaloïd, aus dem essigsauren Auszuge der Pflanze mit Ammoniak zu fällen und aus dem Niederschlage durch Aether auszuziehen. Es wird als salzsaures Salz aus dem aetherischen Auszuge gefällt und wie Chelerythrin gereinigt. Es bildet ein grauweisses, ins Violette spielendes Pulver, das mit den Säuren hochrothe, neutrale, krystallisirbare Salze bildet und aus diesen durch Ammoniak und Alkalien gefällt wird. WALZ (*Jahrb. pr. Pharm.* 8, 223).

Darstellung. Aus der Wurzel von *Sanguinaria canadensis.* 1. Man erschöpft das getrocknete Wurzelpulver mit absolutem Weingeist, versetzt die Tinctur mit Wasser, destillirt den Weingeist ab, filtrirt, fällt mit Ammoniak, sammelt den grauen Niederschlag und kocht ihn mit Wasser und Kohle. Nach dem Filtriren und Waschen mit kaltem Wasser wird das kohlehaltende Gemenge mit Weingeist ausgezogen, wo beim Verdunsten das Chelerythrin zurückbleibt. DANA. Oder man fällt das heisse Infusum der gepulverten Wurzel mit wenig Ammoniak, Kali oder Kalk und reinigt den Niederschlag wie oben. Auch kann man die gepulverte Wurzel mit salzsäure- oder essigsäurehaltigem Wasser digeriren, durch Ammoniak oder Kali fällen, den dunklen Niederschlag in absolutem Weingeist lösen und die Lösung in kaltes Wasser schütten, wo ein weisser Niederschlag entsteht, wie vorhin mit Kohle zu reinigen. DANA. — 2. Man erschöpft das getrocknete Wurzelpulver mit Aether, leitet durch das Filtrat Salzsäuregas, wodurch unreines salzsaures Chelerythin gefällt wird, das man sammelt und trocknet. Im Aether bleibt nebst braunem schmierigem Harz etwas Chelerythrin gelöst, zu dessen Gewinnung man verdunstet, den Rückstand mit schwefelsäurehaltigem Wasser auszicht und mit Ammoniak fällt. — Man löst das gefällte salzsaure Chelerythrin in Wasser, fällt die Lösung mit Ammoniak, wäscht, trocknet den Niederschlag und schüttelt seine Lösung in Aether mit Thierkohle, bis die überstehende Flüssigkeit farblos erscheint. Das aus dem Filtrat durch Salzsäuregas wieder gefällte

salzsaure Chelerythrin wird mit Ammoniakwasser zerlegt, gewaschen und getrocknet. PROBST. SCHIEL. Auch das nach anderen Weisen ausgezogene Chelerythrin reinigt SCHIEL durch Fällen seiner ätherischen Lösung mit Salzsäuregas oder Schwefelsäure.

Aus der Wurzel von *Chelidonium majus.* Man zieht die frische oder trockne Wurzel (oder den bei Darstellung von Chelidonsäure nach VI, 324 nach dem Behandeln mit wässrigem kohlensauren Natron bleibenden Rückstand) mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, fällt die Flüssigkeit mit Ammoniak, süsst den Niederschlag aus, befreit ihn durch Pressen möglichst von Wasser und löst ihn noch feucht in schwefelsäurehaltigem Weingeist. Die weingeistige Lösung wird mit Wasser verdünnt der Destillation unterworfen und nach Entfernung des Weingeists mit Ammoniak gefällt. Man wäscht den Niederschlag, trocknet ihn zwischen Fliesspapier bei gelindester Wärme möglichst rasch, zerreibt und behandelt ihn mit Aether, der vorzüglich das Chelerythrin löst. Nach dem Verflüchtigen des Aethers bleibt eine klebrige, terpenthinartige Masse, die man in möglichst wenig salzsäurehaltigem Wasser aufnimmt, wobei Harz ungelöst bleibt. Man verdunstet die Lösung zur Trockne, wäscht den Rückstand mit Aether, welcher salzsaures Chelerythrin zurücklässt, löst dieses in wenig kaltem Wasser, wobei meistens salzsaures Chelidonin zurückbleibt, verdunstet, löst wieder u. s. f., so lange sich noch salzsaures Chelidonin ausscheidet. Aus der letzten wässrigen Lösung scheidet Ammoniak das Chelerythrin, welches nach dem Waschen und Trocknen noch durch Auflösen in Aether und Verdunsten zu reinigen ist. PROBST. — POLEX erschöpft die im Frühjahr gesammelten, getrockneten und grob gestossenen Wurzeln durch zweimaliges Auskochen mit Weingeist, destillirt nach Zusatz von Wasser den Weingeist ab, beseitigt nach völligem Erkalten des Rückstandes das ausgeschiedene Weichharz und schlägt aus dem Filtrat Chelerythrin und Chelidonin durch kohlensaures Natron nieder. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag wird mit kochendem Weingeist behandelt, wo aus dem Filtrat beim Erkalten und Einengen anfangs Chelidonin, dann bei langsamem Verdunsten der Mutterlaugen Chelerythrin in gelblichen Warzen und schwarzen Scheiben anschiesst, durch rechtzeitiges Abgiessen der Mutterlauge, Auslesen der Krystalle und endlich durch Umkrystallisiren aus Weingeist zu reinigen.

Aus *Glaucium luteum.* Man zieht die getrocknete und gepulverte Wurzel der 1- bis 2-jährigen Pflanze mit essigsäurehaltigem Wasser aus, fällt den Auszug mit überschüssigem Ammoniak, decanthirt, wäscht, trocknet den Niederschlag und zieht ihn mit Aether aus, welcher beim Verdunsten fast reines Chelerythrin lässt. Man löst dieses in möglichst wenig säurehaltigem Wasser, verdunstet Wasser und überschüssige Säure, befreit das zurückbleibende salzsaure Chelerythrin durch Waschen mit Aether von Blattgrün, löst es in wenig Wasser und versetzt mit einem gleichen Maass concentrirter Salzsäure, welche es fast vollständig fällt, so dass die darüber stehende Flüssigkeit nur noch wenig gelöst enthält, für sich durch Ammoniak fällbar. Das gefällte salzsaure Chelerythrin wird durch Auflösen in Wasser und Verdunsten der Lösung krystallisirt er-

halten, es liefert durch Zerlegen mit Ammoniak Chelerythrin, welches man aus Aether unter Zusatz von Wasser krystallisiren lässt. PROBST. Bei einjährigen Wurzeln wandte PROBST auch folgendes Verfahren an, bei welchem zugleich *Glaucotin* erhalten wurde. Der durch Ammoniak im essigsauren Auszuge erzeugte Niederschlag wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und durch Ammoniak wieder gefällt, dann nacheinander in Weingeist und Aether gelöst und aus diesen Lösungen durch Verdunsten als terpenthinartige Masse wiedererhalten, deren Lösung in verdünnter Schwefelsäure man mit concentrirter Salzsäure vermischt. Hierdurch ändert die Flüssigkeit ihre Farbe und wird schmutzig braunroth, während sich salzsaures Chelerythrin ausscheidet. PROBST.

Nach dem Abfiltriren des salzsauren Chelerythrins fällt Ammoniak aus dem Filtrat rothblauen Niederschlag, der sich nach dem Trocknen in absolutem Weingeist löst und beim Verdunsten als brüchige Masse zurückbleibt, aus der Aether nur wenig aufnimmt. Diese Masse, das *Glaucotin* von PROBST, ist rothblau, in Weingeist, nicht in Aether löslich und wird von Säuren mit grüner Farbe aufgenommen. Ihre neutrale salzsaure Verbindung hält beim Abdampfen und weiteren Erhitzen die Säure zurück und löst sich auch nachher mit grüner Farbe in Wasser, nicht in Aether. Dieses Glaucotin ist wahrscheinlich ein Zersetzungsproduct des Chelerythrins. PROBST.

Eigenschaften. Wird aus absolutem Weingeist bei freiwilligem Verdunsten in warzigen Krystallgruppen erhalten. PROBST. Weisse, perlglänzende, feine Körner. DANA. Sternchen, aus wasserhellen Nadeln bestehend und weisse Warzen. POLEX. Bleibt beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung als terpenthinartige Masse zurück, welche allmählich zur glänzenden zerreiblichen Masse erhärtet. PROBST. Die Krystalle werden beim Trocknen undurchsichtig und bräunen sich. POLEX. Erweicht bei 65° harzartig. PROBST. Geschmacklos, SCHIEL, entwickelt im Munde langsam sehr schwachen Geschmack, DANA; in weingeistiger Lösung schmeckt es brennend scharf, PROBST, sehr bitter. SCHIEL. Narkotisch scharfes Gift. Der Staub reizt heftig zum Niesen. PROBST. Reagirt nach DANA und SCHIEL alkalisch, nicht nach PROBST und POLEX. — Färbt sich, der Luft dargeboten, allmählich gelbweiss, DANA, mit kleinen Mengen saurer Dämpfe sogleich roth. POLEX. SCHIEL.

			SCHIEL. Bei 100 bis 105°. a. Mittel.	b.
38 C	228	70,59	69,66	70,34
N	14	4,33	5,23	5,07
17 H	17	5,26	5,16	5,21
8 O	64	19,82	19,95	19,38
$C^{38}NH^{17}O^{8}$	323	100,00	100,00	100,00

a ist Sanguinarin, b Chelerythrin. — So nach LIMPRICHT (*Lehrbuch* 1197), nach SCHIEL $C^{38}NH^{16}O^{8}$, nach GORUP-BESANEZ (*Handwörterb.*, 2. Aufl. 2, 2, 945) $C^{38}NH^{15}O^{8}$, nach GERHARDT (*Traité*, 4, 232) $C^{36}NH^{17}O^{8}$.

Schmilzt beim *Erhitzen* leicht, verbrennt völlig unter Entwicklung ammoniakalischer Dämpfe. POLEX. — Wird durch *Salpetersäure* zerstört.

Löst sich nicht in *Wasser*.

Bildet mit den *Säuren*, welche es prächtig orangeroth färben, neutrale, zum Theil krystallisirbare Salze von brennend scharfem Geschmack, die narkotisch wirken und sich meist in Wasser lösen. Aus ihren Lösungen fällen Ammoniak, Alkalien oder Magnesia Chelerythrin als grauweissen, käsigen Niederschlag. PROBST. Concentrirte Säuren wirken in der Kälte wenig auf Chelerythrin. POLEX. Aus essigsaurem Chelerythrin fällen Brechweinstein, salzsaures Eisenoxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul, Sublimat und salpetersaures Silberoxyd gelbweisse Niederschläge, Jodtinctur fällt die Lösung kermesfarben, chromsaures Kali gelb, Chlorgold dunkelrothgelb, Bleiessig und Gallustinctur (vergl. unten) fällen die Lösung nicht. POLEX.

Phosphorsaures Chelerythrin. — Luftbeständig und leichter krystallisirbar als das schwefelsaure Salz. Löst sich leicht in Wasser und wässrigem Weingeist, schwer in absolutem Weingeist, nicht in Aether. PROBST.

Schwefelsaures Chelerythrin. — Man verdunstet die Lösung des Chelerythrins in verdünnter Schwefelsäure bei gelinder Wärme, wäscht den Rückstand mit Aether; löst ihn in Weingeist und lässt freiwillig verdunsten. Krystallisirt schwierig. Luftbeständig. Schmilzt beim Erhitzen zum Wachs ohne Zersetzung. — Löst sich leicht in Wasser und wässrigem Weingeist, schwer in absolutem Weingeist und nicht in Aether. PROBST.

Salzsaures Chelerythrin. — Rothe, krystallische Masse, neutral, in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löslich und aus der wässrigen Lösung durch conc. Salzsäure fällbar. PROBST. SCHIEL.

Zweifach-Chlorplatin fällt die Chelerythrinsalze orangeroth. SCHIEL fand im Niederschlage früher 18,7, 21,7 und 17,7, später 18,06 Proc. Platin (Rechnung für $C^{36}NH^{17}O^{8}$,HCl,$PtCl^{2}$ = 18,32 Proc. Pt.).

Essigsaures Chelerythrin. — Leicht löslich in Wasser und Weingeist, auch nach dem Verdunsten zur Trockne. PROBST. — Das *chelidonsaure Chelerythrin* löst sich in Wasser und Weingeist. PROBST.

Gallustinctur fällt die Chelerythrinsalze, der (gelbrothe, SCHIEL) Niederschlag löst sich in Weingeist. PROBST.

Löst sich sehr leicht in *Weingeist*, durch Wasser fällbar und in *Aether*. DANA. Löst sich leicht in *flüchtigen* und *fetten Oelen*. POLEX.

Anhang zu Chelerythrin.

1. Glaucopikrin.

PROBST. *Ann. Pharm.* 31, 254.

Findet sich in der Wurzel von *Glaucium luteum*. Vergl. VII, 1576.

Hat man aus dem essigsauren Auszuge der Wurzel das Chelerythrin mit Ammoniak niedergeschlagen, so fällt Eichenrindeabsud aus dem mit Essigsäure

neutralisirten Filtrat gerbsaures Glaucopikrin. Man zerreibt den ausgewaschenen Niederschlag mit Kalkhydrat und Weingeist, erwärmt, leitet in das Filtrat Kohlensäure, destillirt den Weingeist ab, filtrirt und verdunstet den Rückstand und erschöpft ihn mit Aether. Das beim Verdunsten der ätherischen Lösungen Bleibende wird durch Waschen mit wenig Aether in einen ungelöst bleibenden reineren Antheil zerlegt, den man aus heissem Wasser umkrystallisirt, und in einen unreineren. Letzteren, durch Verdunsten des Aethers wiedererhalten, löst man in essigsäurehaltigem Wasser, setzt Bleiessig hinzu und leitet Hydrothion ein. Man filtrirt das Schwefelblei ab, entzieht ihm durch oft wiederholtes Auskochen mit essigsäurehaltigem Wasser das mit niedergefallene Glaucopikrin, sättigt diese Lösungen, sowie die vom Schwefelblei abfiltrirten mit Glaubersalz und fällt sie mit Ammoniak. Der Niederschlag ist durch Auflösen in Aether, aber nur schwierig rein zu erhalten. — Ein zweites Alkaloïd, mit dem Glaucopikrin durch Gerbsäure fällbar, bleibt beim reineren Glaucopikrin in kleiner Menge. Es bildet ein in Nadeln anschiessendes salzsaures Salz, das leicht verwittert.

Eigenschaften. Blendend weisse, luftbeständige Körner von bitterem Geschmack.

Färbt sich beim Erhitzen mit überschüssiger *Schwefelsäure* dunkelgrasgrün und wird zur zähen, grünen Haut, die sich nicht in Wasser, Säuren und Ammoniak löst.

Löst sich in *Wasser*, besonders in heissem und überzieht die concentrirte Lösung beim Erkalten als Haut, die bald krystallisch niederfällt. — Bildet neutrale weisse *Salze*, von bitterem und stark eckelerregendem Geschmack.

Salzsaures Glaucopikrin. — Man verdunstet die Lösung von Glaucopikrin in Salzsäure, wäscht den Rückstand mit Aether und krystallisirt aus Wasser um. — Rhombische Tafeln, an den Kanten zugeschärft, oder büschelförmig vereinigte Säulen, glasglänzend und luftbeständig.

Glaucopikrin löst sich in *Weingeist*, schwieriger in *Aether*. Es wird durch *Thierkohle* aus seinen Lösungen gefällt.

2. Glaucin.

PROBST. *Ann. Pharm.* 31, 242.

Findet sich im Kraut von *Glaucium luteum*, nicht in der Wurzel.

Man zerstösst die einjährige Pflanze nach Entfernung der Wurzel und Blumenblätter mit Essigsäure, presst aus, erwärmt den Saft zur Abscheidung des Blattgrüns, säuert mit etwas Salpetersäure an und versetzt noch warm mit salpetersaurem Bleioxyd. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene fumarsaure Bleioxyd wird gesammelt, worauf man das überschüssige Blei durch Hydrothion beseitigt, das Filtrat neutralisirt und mit Eichenrindeabsud fällt. Man zerreibt den gewaschenen und gepressten Niederschlag noch feucht mit Kalkhydrat, zieht das Gemenge mit warmem Weingeist aus, leitet in den Auszug Kohlensäure, verdunstet und wäscht den Rückstand mit wenig kaltem Wasser, wodurch Farbstoff entfernt wird. Das zurückbleibende Glaucin wird aus heissem Wasser krystallisirt erhalten.

Weisse Rinden, aus kleinen perlglänzenden Schuppen gebildet. Scheidet sich aus Aether als terpenthinartige, anfangs fast ölartige Masse, die beim Stehen erhärtet. Schmilzt unter Wasser zum Oel. Schmeckt bitter und sehr scharf. Reagirt alkalisch. Röthet sich an der Luft und besonders am Sonnenlichte.

Wird beim *Erhitzen* ohne zu sublimiren zerstört. — Erhitzt man Glaucin mit *Vitriolöl* bis zum Verdampfen der Säure, so färbt es sich ohne Freiwerden von Kohle oder Schwefligsäuregas schön blauviolett; auf Wasserzusatz entsteht eine dunkel-pfirsichblüthfarbene Flüssigkeit, aus der Ammoniak indigblauen Niederschlag fällt. Dieser Niederschlag löst sich mit rother Farbe in Säuren,

durch Ammoniak unverändert fällbar, er löst sich mit blauer Farbe in Weingeist, nicht in Wasser und Aether. — *Salzsäure* wirkt ähnlich wie Vitriolöl, doch schwächer, *Salpetersäure* zersetzt Glaucin.

Glaucin löst sich in *Wasser*, besonders in heissem.

Es neutralisirt die *Säuren* und bildet weisse Salze von brennend scharfem Geschmack. Aus diesen wird es durch Ammoniak als weisser käsiger Niederschlag gefällt, der sich bald zur fadenziehenden Masse zusammenballt und später erhärtet.

Phosphorsaures Glaucin ist krystallisirbar.

Schwefelsaures Glaucin. — Die schmutzig rothe Lösung von Glaucin in verdünnter Schwefelsäure lässt beim Verdunsten glänzende Krystalle, die man durch Waschen mit Aether von der überschüssigen Säure, durch Abspülen mit wenig absolutem Weingeist vom rothen Farbstoff befreit und aus Weingeist umkrystallisirt. — Weisse Nadelgruppen. Löst sich leicht in Wasser und absolutem Weingeist, nicht in Aether.

Salzsaures Glaucin. — Die concentrirte Lösung von Glaucin in Salzsäure erstarrt beim Erkalten zur weichen, fein nadligen Masse, die bei Anwendung von unreinem Glaucin blutroth ist. — Weisse Nadeln und Krusten, die am Lichte röthlich, bei freiwilligem Verdunsten ihrer Lösung roth und dunkelblau werden. — Löst sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist und Aether.

Die Glaucinsalze werden durch *Gallustinctur* gefällt.

Glaucin löst sich sehr leicht in *Weingeist* und *Aether*. Es wird durch *Thierkohle* aus seinen Lösungen gefällt und der Kohle nur schwierig wieder durch Weingeist entzogen.

3. *Zweites Alcaloïd der Sanguinaria.* — Der Name *Porphyroxin*, welchen Gibb (*Pharm. Viertelj.* 10, 56) diesem Alkaloïde ertheilt, setzt Einerleiheit mit dem Porphyroxin des Opiums voraus, die der Beschreibung nach nicht anzunehmen ist.

Man zieht die Wurzel mit essigsäurehaltigem Wasser aus, fällt das Chelerythrin durch Ammoniak, neutralisirt das Filtrat genau mit Essigsäure und fällt es mit Galläpfelaufguss. Der Niederschlag wird gesammelt, gewaschen, getrocknet, mit Kalkhydrat (weingeistigem Kali, Gibb) und Weingeist zerrieben und mit Weingeist ausgezogen. Man leitet in die alkalisch reagirenden Tincturen Kohlensäure, destillirt den Weingeist ab, bringt den Rückstand zur Trockne, zieht ihn mit kochendem Wasser aus, verdunstet wieder und löst den Rückstand in Aether. Die ätherische Lösung lässt beim Verdunsten schmutzig weisse krystallische Masse, durch Umkrystallisiren aus Weingeist mit Hülfe von Thierkohle zu reinigen.

Kleine, geruch- und geschmacklose Tafeln, sehr schwer löslich in Wasser. — Bildet mit Säuren farblose, neutrale krystallische Salze, bitter und löslich in Wasser. — Löst sich in Weingeist und Aether. Riegel (*Jahrb. pr. Pharm.* 11, 102).

4. *Drittes Alkaloïd der Sanguinaria. Puccin* von Gibb. Als Wayne (*Amer. J. of Pharm.*; *Pharm. Viertelj.* 6, 254) nach Probst-Schiel's Weise Sanguinarin darstellte, mit der Abänderung, dass er die ätherische Lösung mit Schwefelsäure fällte, blieb eine 2. Salzbasis gelöst, die beim Verdunsten des Aethers als dunkelrother amorpher Rückstand zurückblieb. Dieser wurde in Aether gelöst, zur Entfernung noch vorhandenen Sanguinarins nochmals mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und nach dem Abfiltriren des Niederschlags zur Trockne verdampft. Der Rückstand, in Weingeist gelöst und mit Wasser gefällt; liess Puccin (oder schwefelsaures? Kr.) fallen. Bildet nach dem Trocknen ein rothes geschmackloses Pulver, unlöslich in kaltem Wasser, in kochendem zum Harz schmelzbar. Die weingeistige Lösung wird beim Behandeln mit Thierkohle blassgelb, worauf das Filtrat beim Verdunsten blassrothen Rückstand lässt, der sich mit Salzsäure dunkelroth färbt, dann hellrothe Nadeln bildet. Mit Schwefelsäure werden rothe Warzen erhalten, deren Lösung Ammoniak blassgelb fällt.

5. *Scharfes Alkaloïd der Eschholtzia.* — Findet sich in der Wurzel und im Kraut neben einem bitteren Alkaloïd, im Herbst auch neben Chelerythrin. Aus dem mit essigsäurehaltigem Wasser bereiteten Auszuge fällt Ammoniak dieses Alkaloïd, während das bittere in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Man wäscht den Niederschlag mit reinem und schwach ammoniakalischem Wasser, trocknet und löst ihn in Aether. Durch Abdampfen der Lösung, Wiederaufnehmen mit essigsäurehaltigem Wasser, Fällen mit Ammoniak u. s. f., oder auch durch Digeriren mit Thierkohle sind Farbstoffe zu entfernen. — Weisses Pulver, für sich fast geschmacklos, in weingeistiger oder ätherischer Lösung stark bitter. Reagirt alkalisch. Wird durch Vitriolöl nicht violett. — Löst sich nicht in Wasser, leicht in Säuren, neutrale farblose Salze bildend, die durch kaustische und kohlensaure Alkalien vollständig in weissen Flocken gefällt werden und auch durch Galläpfelaufguss fällbar sind. — Löst sich leicht in Weingeist und Aether. Walz (*Jahrb. pr. Pharm.* 8, 223; *N. Br. Arch.* 42, 133).

6. *Bitteres Alkaloïd der Eschholtzia.* — Nach dem aus dem essigsauren Auszuge der Pflanze Chelerythrin und das scharfe Alkaloïd mit Ammoniak gefällt sind, neutralisirt man das Filtrat mit Essigsäure und fällt es mit Galläpfelaufguss. Aus dem Niederschlage wird das bittere Alkaloïd in derselben Weise, wie das zweite Alkaloïd der Sanguinaria aus dem entsprechenden Niederschlage erhalten. — Krystallische, leicht schmelzbare Masse, die eckelhaft bitter schmeckt und Lackmus bläut. Sie färbt selbst bei 100facher Verdünnung Vitriolöl schön violett, wenn man einen Tropfen der Lösung zu Vitriolöl fliessen lässt. Walz (*Jahrb. pr. Pharm.* 8, 224).

7. *Farbstoff der Blüthe von Glaucium luteum* (VIII, 41). Man erschöpft die Blätter nacheinander mit Weingeist, Essigsäure und mässig concentrirter Kalilauge, wäscht, trocknet den Rückstand und zieht ihn mit Aether aus, welcher den Farbstoff aufnimmt. Indem man den Aether verdunstet, den Rückstand nacheinander mit absolutem Weingeist, warmer Kalilauge und säurehaltigem Wasser auswäscht und den ungelöst gebliebenen Farbstoff mit Aether aufnimmt, wird eine Lösung erhalten, die ihn beim Verdunsten als tiefgelbe, fettartige schmierige Masse zurücklässt. — Schmilzt beim Erwärmen und wird erst bei starkem Erhitzen zersetzt. Bleicht am Lichte aus. Scheint beim Behandeln mit starker Kalilauge eine in Wasser unlösliche, in Weingeist lösliche Verbindung zu bilden, da absoluter Weingeist sich in Berührung mit dem mit Kali behandelten Stoffe gelb färbt, nicht aber, wenn man zuvor mit Säuren auswusch. — Wird aus seiner ätherischen Lösung durch Weingeist gefällt. Probst (*Ann. Pharm.* 31, 257).

8. Chelidoxanthin.

Probst. *Ann. Pharm.* 29, 128.

In Wurzel, Kraut und Blüthe von *Chelidonium majus* (VIII, 41).

Man entzieht der Wurzel durch verdünnte Schwefelsäure Chelerythrin und Chelidonin (nach VII, 1577), erschöpft den Rückstand mit heissem Wasser, versetzt den Auszug mit Bleizucker und leitet Hydrothion ein. Das mit kaltem Wasser ausgewaschene Schwefelblei gibt an kochendes Wasser Chelidoxanthin ab, welches man durch Verdunsten der Lösungen als gelbe bröckliche Masse erhält. Man digerirt diese nacheinander mit Ammoniakwasser und Aether, welche fremde Stoffe wegnehmen, erschöpft den Rückstand mit absolutem Weingeist, filtrirt, verdunstet und wäscht das zurückbleibende Chelidoxanthin noch mit kalter verdünnter Schwefelsäure, Ammoniakwasser und Aether. Es wird in kochendem Wasser gelöst und durch langsames Verdunsten krystallisirt erhalten.

Gelbe zerreibliche Masse oder gelbe kurze Nadeln und Nadelkrusten. Schmeckt sehr bitter.

Löst sich in *Vitriolöl* unter Entwicklung von Gasblasen mit gelbbrauner Farbe; die Lösung wird nicht durch Wasser und wenig durch Ammoniak gefällt.

Löst sich sehr schwer in kaltem, leichter in heissem *Wasser*, dasselbe stark gelb färbend. — Wird durch *Säuren* und *Alkalien* nicht verändert. — Löst sich schwierig in *Weingeist*, nicht in *Aether*. Wird aus der wässrigen Lösung durch *Gallustinctur* gefällt.

Sauerstoffstickstoffkern $C^{28}N^{2}H^{15}O^{6}$.

Chelidonin.

$$?C^{28}N^{2}H^{17}O^{6} = C^{28}N^{2}H^{15}O^{6},H^{2}.$$

PROBST. *Ann. Pharm.* 29, 123.
REULING. *Ann. Pharm.* 29, 131.
POLEX. *N. Br. Arch.* 16, 77.
WILL. *Ann. Pharm.* 35, 113.

Von GODEFROY (*J. Pharm.* 10, 635) bemerkt, von PROBST rein erhalten und untersucht. — REULING's Chelidonin scheint Chelerythrin beigemengt zu halten.

Vorkommen. In der Wurzel, dem Kraut und den unreifen Samenkapseln von *Chelidonium majus*, am reichlichsten in der Wurzel, neben Chelerythrin (VII, 1576).

Darstellung. 1. Hat man bei Darstellung von Chelerythrin den mit schwefelsäurehaltigem Wasser bereiteten Auszug der Wurzel mit Ammoniak ausgefällt und dem Niederschlage (nach der VII, 1577 angegebenen Behandlung) das Chelerythrin mit Aether entzogen, so löst man den Rückstand in möglichst wenig schwefelsäurehaltigem Wasser und vermischt mit der doppelten Menge concentrirter Salzsäure, welche salzsaures Chelidonin fällt. Es wird durch ammoniakhaltiges Wasser zerlegt und durch öfteres Auflösen in wenig säurehaltigem Wasser, Fällen mit Salzsäure und Zerlegen mit Ammoniak gereinigt, endlich aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. Oder man löst in Essigsäure und verdunstet, wo es ebenfalls in essigsäurefreien Krystallen anschiesst. Mutterlaugen und Waschwässer fällt man mit Ammoniak und reinigt den Niederschlag wie oben. PROBST. — 2. In dem ausgepressten Safte des Schöllkrauts erzeugt Ammoniak einen Niederschlag, welcher Chelidonin, Chelerythrin, etwas Chelidoxanthin, chelidonsaures Salz und andere Stoffe hält. Man zieht den Niederschlag (der sich beim Stehen zersetzen würde) möglichst schnell mit schwefelsäurehaltigem Weingeist aus, versetzt die Lösung mit Wasser, destillirt den Weingeist ab und fällt den nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Harz abfiltrirten Rückstand mit Ammoniak, welches man im Ueberschuss zusetzt, um eine braune, anfangs mitgefällte Substanz zu entziehen. Dem Niederschlage wird durch Aether Chelerythrin entzogen, worauf man den Rest in schwefelsäurehaltigem Wasser löst und durch concentrirte Salzsäure als salzsaures Chelidonin fällt. Reinigung wie oben. PROBST. Vergl. POLEX' Weise VII, 1577.

Eigenschaften. Das krystallisirte Chelidonin hält Wasser, welches bei 100° fortgeht. Vergl. unten. — Geruchlos. Schmeckt scharf, nicht bitter, POLEX; bitter, dem schwefelsauren Chinin ähnlich, erst hintennach und vielleicht wegen Verunreinigung kratzend. REULING. Schmilzt bei 130° zum farblosen Oel. WILL. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. REULING. Wirkt nicht giftig. PROBST. REULING.

	Bei 100°.		WILL. Mittel.
38 C	228	68,06	67,75
3 N	42	12,54	12,19
17 H	17	5,08	5,62
6 O	48	14,32	14,44
$C^{38}N^{3}H^{17}O^{6}$	335	100,00	100,00

So nach LIMPRICHT (*Lehrb.* 1197); auch die Formeln $C^{40}N^{3}H^{20}O^{6}$ (WILL), $C^{40}N^{3}H^{19}O^{6}$ (GERHARDT), $C^{42}N^{3}H^{19}O^{6}$ (GMELIN) sind in Vorschlag gebracht.

Zersetzungen. 1. Bräunt sich, wenn es über den Schmelzpunct *erhitzt* wird, entzündet sich und brennt mit heller, russender Flamme. — 2. Bei der *trocknen Destillation* werden brenzliche Dämpfe erhalten. — 3. Wird durch concentrirte *Salpetersäure* zersetzt, färbt sich beim Kochen damit gelb, POLEX, dunkelorangegelb, REULING. — 4. Verkohlt mit heissem *Vitriolöl.* POLEX. Löst sich nach REULING in Vitriolöl mit kermesinrother Farbe, die dann in Schwarz übergeht. — 5. Nicht zersetzbar durch *Chlor* und nicht durch wässrige *Alkalien*, REULING; entwickelt beim Schmelzen mit Kalistücken viel Ammoniak, unterbricht man die Operation während noch Ammoniak fortgeht, so hält der Rückstand unverändertes Chelidonin. WILL.

Verbindungen. — *Mit Wasser. Gewässertes Chelidonin.* — Farblose, glasglänzende Tafeln. PROBST. Wasserhelle Tafeln und Würfel. POLEX. — Das lufttrockne Chelidonin hält 4,89 Proc. Wasser = 2 At. (Rechnung = 5,09 Proc. HO). WILL.

Löst sich nicht in *Wasser.* PROBST. WILL. Die in der Hitze bereitete Lösung trübt sich beim Erkalten, ohne etwas abzusetzen. REULING.

Die *Chelidoninsalze* sind farblos, wenn die Säure zu den ungefärbten gehört. PROBST. POLEX. REULING erhielt orangegelbe Salze wohl wegen Gehalt an Chelerythrin. — Sie sind krystallisirbar, von saurer Reaction, meist in Wasser löslich und schmecken stark, aber rein bitter. Aus ihren Lösungen fällen Alkalien das Chelidonin als voluminösen käsigen Niederschlag, der sich unter der Flüssigkeit zu Körnern zusammenzieht. Diejenigen mit flüchtigen schwachen Säuren verlieren die Säure beim Verdunsten. PROBST. Aus essigsaurem Chelidonin fällt Jodtinctur kermesfarbigen, chromsaures Kali gelben, Bleiessig weissen, Goldlösung dunkelrothgelben Niederschlag. POLEX.

Phosphorsaures Chelidonin. — Leichter krystallisirbar als das schwefelsaure Salz, schmelzbar und leicht löslich in Wasser und absolutem Weingeist. PROBST.

Schwefelsaures Chelidonin. — Man löst Chelidonin in verdünnter Schwefelsäure, verdunstet, wäscht die überschüssige Säure mit Aether fort und lässt aus absolutem Weingeist durch freiwilliges Verdunsten krystallisiren. An warmer Luft trocknet die Lösung zum

Gummi ein, das brüchig wird. — Luftbeständig, schmilzt bei 50 bis 60° zur klebrigen Masse. Löst sich leicht in Wasser und absolutem Weingeist. PROBST.

Salzsaures Chelidonin. — Wird aus heissem Wasser in feinen Krystallen erhalten. Reagirt sauer, schmeckt bitter. Löst sich bei 18° in 325 Th. Wasser und wird aus der wässrigen Lösung durch concentrirte Salzsäure gefällt. PROBST.

Salpetersaures Chelidonin. — Ansehnliche Krystalle, schwer in Wasser löslich, daher Salpetersäure aus dem schwefelsauren und phosphorsauren Salz krystallischen Niederschlag fällt. PROBST.

Chlorplatin-salzsaures Chelidonin. — Zweifach-Chlorplatin fällt aus salzsaurem Chelidonin gelben flockigen Niederschlag, der später körnig wird, sich mit Wasser ohne Zersetzung auswaschen lässt und durch kochende Salpetersäure nicht zersetzt wird. Hält 17,42 bis 17,6 Proc. Platin (Rechnung für $C^{38}N^{3}H^{17}O^{6},HCl,PtCl^{2}$ = 18,23 Proc. Pt.). WILL.

Essigsaures Chelidonin. — Durch Zersetzung von schwefelsaurem Chelidonin mit essigsaurem Bleioxyd. — Die Lösung von Chelidonin in Essigsäure (die schwierig erfolgt, POLEX) scheidet beim Verdunsten in der Wärme Chelidonin aus. — Trocknet bei freiwilligem Verdunsten zum Gummi ein, leicht löslich in Wasser und Weingeist. PROBST.

Die Chelidoninsalze werden durch *Gallustinctur* gefällt.

Krystallisirtes Chelidonin löst sich schwierig und erst bei längerem Kochen in *Weingeist* und *Aether*. POLEX. PROBST' Angabe Chelidonin löse sich in Weingeist und Aether, ist wie aus den anderen Angaben hervorgeht, ebenfalls in diesem Sinne zu verstehen. KR. — Löst sich leicht in *flüchtigen* und *fetten Oelen*. POLEX. REULING. — Es wird aus den Salzlösungen durch *Thierkohle* gefällt. PROBST.

Stammkern $C^{38}H^{26}$; Sauerstoffkern $C^{38}H^{22}O^{4}$.

Pyroguajacin.

$$C^{38}H^{22}O^{6} = C^{38}H^{22}O^{4},O^{2}.$$

Literatur VI, 271; ferner:
NACHBAUR (u. HLASIWETZ) *Wien. Acad. Ber.* 30, 81; *Ann. Pharm.* 106, 382; *J. pr. Chem.* 75, 1; *Lieb. Kopp* 1858, 451.
HLASIWETZ u. v. GILM. *Ann. Pharm.* 119, 277.

Das durch trockne Destillation von Guajakharz und Guajakharzsäure besonders bei langsamem Destilliren erhaltene Pyroguajacin ist nicht $C^{14}H^{8}O^{2}$, sondern $C^{38}H^{22}O^{6}$. HLASIWETZ. (Vergl. VI, 271.)

Geruch- und geschmacklose Blättchen von 183° Schmelzpunct, beim Erkalten krystallisch erstarrend.

		Bei 100° oder geschmolzen.		Nachsäur. Mittel.
38	C	228	76,51	76,56
22	H	22	7,38	7,37
6	O	48	16,11	16,07
$C^{38}H^{22}O^{6}$		298	100,00	100,00

Ist keine Phenylverbindung. Hlasiwetz.

Verbindet sich mit Basen. — Die weingeistige Lösung färbt *salzsaures Eisenoxyd* grün. — Bildet bei anhaltendem Kochen mit *Kalilauge* keine Oxalsäure.

Pyroguajacin-Kali. — Die Lösung von Pyroguajacin in kochender Kalilauge erstarrt beim Erkalten zum Krystallbrei, den man auspresst und in kochendem Weingeist löst. — Schöne, zarte, atlasglänzende Säulen und Nadeln. Färbt sich beim Erwärmen an der Luft grün, dann blaugrün. Gibt beim Umkrystallisiren Kali ab. Hlasiwetz u. v. Gilm.

		Neben Vitriolöl.		Hlasiwetz u. v. Gilm.
38	C	228	62,81	62,46
24	H	24	6,61	6,55
8	O	64	17,64	18,85
	KO	47	12,94	12,14
$C^{38}H^{21}KO^{6} + 3$ Aq.		363	100,00	100,00

Hält bei 100° 13,89 Proc. KO (Rechnung = 13,89 Proc. für die wasserfreie Verbindung). Hlasiwetz u. v. Gilm.

Pyroguajacin-Natron. — Irisirende Blättchen, die an warmer Luft grün werden. Hält bei 100° 7,1 Proc. Na, der Formel $C^{38}H^{21}NaO^{6}$ entsprechend. (Rechn. = 7,18 Proc. Na.) Hlasiwetz u. v. Gilm.

		Neben Vitriolöl.		Hlasiwetz u. v. Gilm.
38	C	228	66,57	66,27
23,5	H	23,5	6,86	6,57
	Na	23	6,72	6,85
8,5	O	68	19,85	20,31
$C^{38}H^{21}NaO^{6} + 2^{1}/_{2}$ Aq.		342,5	100,00	100,00

Sauerstoffstickstoffkern $C^{38}NH^{19}O^{6}$.

Thebaïn.

$$C^{38}NH^{21}O^{6} = C^{38}NH^{19}O^{6},H^{2}.$$

Pelletier. *J. Pharm.* 21, 565; *N. Br. Arch.* 5, 165; *Schw.* 67, 325; *Ann. Pharm.* 16, 38; Ausz. *Pogg.* 27, 658. — Gegen Couerbe: *J. Pharm.* 22, 29.
Couerbe. *Ann. Chim. Phys.* 59, 153; *Ann. Pharm.* 17, 171. — Gegen Pelletier: *J. Pharm.* 22, 22.
Kane. *Ann. Pharm.* 19, 7.
Anderson. *Roy. Soc. Edinb. Trans.* 20, 3, 347; *Chem. Soc. Qu. J.* 5, 257; Ausz. *Ann. Pharm.* 86, 179; *J. pr. Chem.* 57, 358; *Lieb. Kopp* 1852, 537.

Paramorphin, Pelletier. — 1835 von Thiboumery in Pelletier's Fabrik entdeckt.

Vorkommen. Im Opium. Etwa zu 1 Proc. MERCK. COUERBE erhielt aus 40 Pfund Opium etwa 1 Unze Thebaïn. — Auch in dem in Frankreich gebauten Mohn. CALLOUD (*N. J. Pharm.* 20, 276).

Darstellung. Wird der wässrige Opiumauszug (behufs Darstellung von Morphin nach COUERBE-MOHRS Verfahren, VII, 1377) mit Kalkmilch gefällt, so bleibt das Morphin im überschüssigen Kalk gelöst, während der Kalkniederschlag das Thebaïn aufnimmt. Man wäscht diesen Niederschlag, trocknet, kocht ihn mit Weingeist aus, verdunstet den Weingeist und behandelt die zurückbleibende braune körnige Masse mit Aether, welcher das Thebaïn aufnimmt und beim Verdunsten als braune Krystallmasse zurücklässt. Reinigung durch Auflösen in Säuren, Fällen mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus Weingeist oder Aether. PELLETIER. COUERBE. ANDERSON gewinnt das Thebaïn nach VII, 1331. Vergl. WINCKLER's Weise *Repert.* 53, 384.

Gemenge von Thebaïn und Morphin lassen sich durch Aether oder schwachen Weingeist, welche Thebaïn leicht lösen, von einander trennen. PELLETIER.

Eigenschaften. Weisse, silberglänzende, quadratische Blättchen. ANDERSON. Nadeln oder kleine körnige Krystalle ohne Perlglanz, PELLETIER, glänzende, glatte, rhomboïdale Säulen, aus Weingeist blumenkohlartig, wie Traubenzucker anschiessend. COUERBE. Schmilzt ohne Gewichtsverlust, KANE, bei 150°, PELLETIER, bei 130° und erstarrt bei 110°. COUERBE. Wird beim Reiben oder Pulvern sehr elektrisch. Schmeckt mehr scharf und styptisch als bitter. Reagirt alkalisch. PELLETIER. COUERBE. Giftig, bewirkte zu 1 Gran bei Hunden Tetanus und Tod. MAGENDIE.

Bei 100°.			COUERBE. Mittel.	PELLETIER.	KANE. Mittel.	ANDERSON. Mittel.
38 C	228	73,31	70,99	71,09	73,23	73,08
N	14	4,50	6,38	4,40	6,94	4,43
21 H	21	6,75	6,46	6,29	6,82	7,04
6 O	48	15,44	16,17	17,22	13,01	15,45
$C^{38}NH^{21}O^6$	311	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Isomer mit Bebirin.

So nach ANDERSON; frühere Formeln: $C^{34}NH^{18}O^6$, PELLETIER; $C^{25}NH^{13,5}O^4$, COUERBE; $C^{25}NH^{14}O^5$, KANE. — COUERBE's Angabe, dass lufttrocknes Thebaïn beim Schmelzen 4 Proc. Wasser verliere, fand KANE nicht bestätigt.

Zersetzungen. 1. Liefert beim *Erhitzen* ohne sich zu verflüchtigen die Producte stickstoffhaltiger Körper. PELLETIER. — 2. Thebaïn färbt sich mit *Vitriolöl*, auch mit salpetersäurefreiem, tiefroth. WINCKLER. ANDERSON. Es gibt mit Vitriolöl eine gelbe Lösung. RIEGEL. Kalte Schwefelsäure von 1,3 spec. Gew. löst Thebaïn und scheidet beim Erhitzen halbfestes Harz aus; das sich in kochendem Wasser langsam löst und beim Abkühlen in mikroskopischen Krystallen ausscheidet, wohl ein Zersetzungsproduct. ANDERSON. — 3. Wird durch kalte *Salpetersäure* heftig unter Entwicklung rother Dämpfe angegriffen und mit gelber Farbe gelöst; die Lösung entwickelt

mit Kalilauge eine flüchtige Base und färbt sich dunkel. ANDERSON. Thebaïn wird beim Uebergiessen mit conc. Salpetersäure gelb, weich und schmilzt, bevor es sich löst, zum weichen Harz. PELLETIER. — *Salpetersäurehaltiges Vitriolöl* färbt Thebaïn sogleich roth (blutroth, RIEGEL), beim Stehen dunkler, dünne Schichten der Flüssigkeit erscheinen gelblich. COUERBE. Die Lösung in Vitriolöl wird durch übermangansaures Kali grün, dann braun, GUY (*Anal. Zeitschr.* 1, 93); sie wird durch Bleisuperoxyd nicht verändert, nach 24 Stunden schwach violettroth. RIEGEL. Chromsaures Kali bewirkt in der schwefelsauren Lösung lebhafte Gasentwicklung und schmutzigbraune Färbung, nach 24 Stunden erscheint die Flüssigkeit farblos und hat einen weissen Niederschlag abgesetzt. RIEGEL (*N. Br. Arch.* 58, 287). — 4. Wird durch *Chlor* und *Brom* verharzt. ANDERSON. — 5. Wird durch trocknes *Salzsäuregas* unter Wärmeentwicklung, COUERBE, KANE, in Salmiak und ein Harz zerlegt, welches keine Salze mehr bildet. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 26, 60). Auch conc. wässrige Salzsäure verharzt, PELLETIER, wie sich auch die Lösung in verdünnter Salzsäure beim Abdampfen unter Bildung von Harz dunkel färbt, welches sich nicht mehr vollständig in Wasser löst. ANDERSON. 100 Th. Thebaïn verschlucken 8,35 Th. Salzsäuregas, COUERBE, sie verschlucken bei 100° 16,58 Th., bei gewöhnlicher Temperatur noch 17,35 (im Ganzen 33,93) Th. KANE. — Thebaïn bläut *Eisenoxydsalze* nicht. PELLETIER.

Verbindungen. Thebaïn ist sehr wenig hygroskopisch. KANE. — Es löst sich kaum oder nicht in *Wasser*, PELLETIER, ANDERSON, und nicht in wässrigem *Ammoniak* und *Kali*. ANDERSON.

Thebaïn löst sich rasch in *Säuren*. Die *Salze* werden aus den wässrigen Lösungen nicht krystallisirt erhalten, wohl aber aus weingeistigen oder ätherischen. ANDERSON. Sie werden durch Ammoniak oder Kali, PELLETIER, auch durch einfach- und zweifach-kohlensaure Alkalien, durch letztere selbst bei Gegenwart von Tartersäure, RIEGEL, gefällt, die Niederschläge sind im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich.

Schwefelsaures Thebaïn. — Wird durch Zusatz von Schwefelsäure zu ätherischem Thebaïn theilweis in Krystallen, theilweis als Harz erhalten, das beim Stehen krystallisch erstarrt. ANDERSON.

Salzsaures Thebaïn. — Man übergiesst Thebaïn mit wenig starkem Weingeist und versetzt mit weingeistiger, nicht überschüssiger Salzsäure bis zur Lösung, wo beim Stehen schöne rhombische Krystalle anschiessen. — Löst sich leicht in Wasser und verharzt beim Abdampfen. Löst sich schwierig in Weingeist, besonders in absolutem, nicht in Aether. ANDERSON.

	Bei 100°.		ANDERSON. Mittel.
38 C	228	62,38	62,29
N	14	3,83	
24 H	24	6,56	6,71
8 O	64	17,52	
Cl	35,5	9,71	10,00
$C^{38}NH^{21}O^{6}$,HCl + 2HO	365,5	100,00	

Chlorquecksilber erzeugt mit (weingeistigem?) Thebaïn voluminösen, mit salzsaurem Thebaïn weissen krystallischen Niederschlag, beide nicht von constanter Zusammensetzung zu erhalten. ANDERSON. — *Dreifach-Chlorgold* bildet mit salzsaurem Thebaïn orangegelben Niederschlag, der bei 100° zum Harz schmilzt. ANDERSON.

Chlorplatin-salzsaures Thebaïn. — Aus salzsaurem Thebaïn und Zweifach-Chlorplatin. — Gelbes krystallisches Pulver. Löst sich wenig in kochendem Wasser, wie es scheint unter Zersetzung. ANDERSON.

	Bei 100°.		ANDERSON. Mittel.
38 C	228	42,60	42,56
N	14	2,61	
24 H	24	4,48	4,55
8 O	64	11,98	
3 Cl	106,5	19,89	
Pt	98,7	18,44	18,71
$C^{38}NH^{21}O^6,HCl,PtCl^2+2HO$	535,2	100,00	

Thebaïn löst sich leicht in (10 Th. kaltem, PELLETIER) *Weingeist* und *Aether*, besonders beim Kochen.

Bebirin.

$$C^{38}NH^{21}O^6 = C^{38}NH^{19}O^6,H^2.$$

MACLAGAN. *Ann. Pharm.* 48, 106.
MACLAGAN u. TILLEY. *Ann. Pharm.* 55, 105; *Phil. Mag. J.* 27, 253; *J. pr. Chem.* 37, 247.
v. PLANTA. *Ann. Pharm.* 77, 333; *N. Phil. Mag. J.* 1, 114; *J. pr. Chem.* 52, 287. — *Die Alkaloïde.* Heidelberg, 1846, 26.

Bebeerin. 1834 von RODIE entdeckt. — Findet sich in der Rinde und Frucht des Bebeerubaums von Guiana, der *Nectandra Rodiaei*, Fam. der Laurineen. S. GUIBOURT (*N. J. Pharm.* 10, 89).

Darstellung. Aus der Rinde. Man erschöpft die Rinde durch Auskochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser, engt ein, scheidet beim Abkühlen niederfallenden Gerbstoff und Gyps und fällt das gelbgrüne Filtrat mit Ammoniak. Der dunkelgraue Niederschlag wird gewaschen, an der Luft getrocknet, wobei er sich durch Gehalt an Gerbstoff schwärzt, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Thierkohle behandelt und aus der hellgelben Lösung aufs Neue mit Ammoniak gefällt, wodurch jetzt ein weisser Niederschlag erhalten wird. Man trocknet, löst in Weingeist, verdunstet und behandelt den Rückstand mit absolutem Aether, welcher Bebirin aufnimmt, Sipeerin ungelöst lässt. Beide Körper sind noch durch Behandeln ihrer weingeistigen Lösung mit Thierkohle zu reinigen. MACLAGAN. Auch kann man den durch Ammoniak erzeugten grauen Niederschlag durch Ausziehen mit alkalischem Wasser, 6 Proc. Kalihydrat haltend, vom Gerbstoff befreien, den ungelösten Theil in Weingeist lösen und nach dem Verdunsten des Weingeists mit Aether behandeln. Doch gehen so auch Bebeerin und Sipeerin in die alkalische Lösung über, durch Salmiak im unreinen Zustande fällbar. MACLAGAN.

Später zerlegen MACLAGAN und TILLEY das schwefelsaure Bebirin des Handels mit Ammoniak, waschen und reiben den Nieder-

schlag noch feucht mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat zusammen, trocknen im Wasserbade ein und ziehen Bebirin und Sipeerin mit absolutem Weingeist aus, welche dann noch durch Aether getrennt werden. Auch so erhielt v. PLANTA kein reines Product, sondern ein solches, welches sich bei längerem Trocknen im Wasserbade unter Sauerstoffaufnahme bräunte, daher er nochmals in Essigsäure löst, filtrirt, mit Bleizucker, dann mit Kalilauge versetzt und dem gefällten Bebirin-Bleioxyd nach vollständigem Auswaschen und Trocknen das Bebirin durch Aether entzieht. Es wird durch Verdunsten des Aethers als Syrup gewonnen, in Weingeist gelöst und durch Eintropfen dieser Lösung in Wasser unter Umrühren als dichtes flockiges Pulver gefällt.

Eigenschaften. Weisses, sehr electrisches, luftbeständiges Pulver, v. PLANTA, schmeckt stark und anhaltend bitter, mit schwach harzigem Beigeschmack. Die weingeistige Lösung bläut stark Lackmus. MACLAGAN. Schmilzt (nach dem Trocknen bei 120° ohne Gewichtsverlust) bei 180° zur glasigen Masse. v. PLANTA. Fieberwidrig. MACLAGAN. Dem Coffeïn in seinen Wirkungen nahestehend. (*N. Repert.* 11, 521).

Bei 100 bis 120°.				MACLAGAN u. TILLEY. Mittel.	v. PLANTA. Mittel.
38	C	228	73,31	71,46	72,91
	N	14	4,50	5,49	4,53
21	H	21	6,75	6,39	6,89
6	O	48	15,44	16,66	15,67
$C^{38}NH^{21}O^{6}$		311	100,00	100,00	100,00

So nach v. PLANTA; MACLAGAN u. TILLEY gaben die Formel $C^{35}NH^{20}O^{6}$. — Isomer mit Thebaïn.

Zersetzungen. Zersetzt sich über 180°, ohne zu sublimiren. v. PLANTA. Es schäumt im *Feuer* auf, entwickelt stark riechende Dämpfe und lässt langsam verbrennende Kohle. MACLAGAN u. TILLEY. — Salzsaures Bebirin färbt sich mit wässriger *Jodsäure* hellrothbraun, endlich dunkelroth. v. PLANTA. — Wird durch Kochen mit verdünnter *Salpetersäure* unter Entwicklung von Salpetergas in ein gelbes Pulver verwandelt, welches sich leicht in heissem und schwierig in kaltem Wasser löst; auch fällt Salpetersäure aus verdünntem schwefelsauren Bebirin die Base meist in verändertem Zustande. MACLAGAN. WINCKLER. — Bildet mit *chromsaurem Kali* und *Schwefelsäure* ein schwarzes Harz. — Liefert beim Destilliren mit *Kalihydrat* kein Chinolin. MACLAGAN u. TILLEY.

Bebirin löst sich in 6650 Th. kaltem, 1466 Th. kochendem *Wasser*. MACLAGAN. Es wird aus der weingeistigen Lösung durch Wasser grösstentheils gefällt. v. PLANTA.

Neutralisirt die *Säuren* vollständig zu unkrystallisirbaren Salzen. Aus dem salzsauren Bebirin fällen Ammoniak, reine, einfach- und zweifachkohlensaure Alkalien Bebirin in weissen Flocken, die sich im überschüssigen Kali und Ammoniak etwas reichlicher als im Ueberschuss der anderen Fällungsmittel lösen. Phosphorsaures Natron fällt weisse Flocken, Jodtinctur kermesbraunen Niederschlag. v. PLANTA. Zweifach-Jodkalium fällt Bebirin vollständig. WAGNER. Die Salze sind sämmtlich amorph, sehr bitter mit herbem Beigeschmack. MACLAGAN.

Schwefelsaures Bebirin. — Hellgelb, glänzend. Löst sich in Wasser.

Bei 116°.			MACLAGAN.
$C^{38}NH^{21}O^6$	311	86,38	86,39
HO	9	2,50	
SO^3	40	11,12	13,61
$C^{38}NH^{21}O^6,HO,SO^3$	360	100,00	

Salzsaures Bebirin. — Bebirin verschluckt Salzsäuregas ohne zu schmelzen und wird zum gelben löslichen Salz, das beim Verdunsten in durchsichtigen Schuppen zurückbleibt. MACLAGAN.

			MACLAGAN.
$C^{38}NH^{21}O^6$	311	89,50	86,39
HCl	36,5	10,50	13,61
$C^{38}NH^{21}O^6,HCl$	347,5	100,00	100,00

Das salzsaure Salz bildet mit *Anderthalb-Chloreisen*, *Chlorkupfer* und *Chlorquecksilber* Doppelsalze, die sich etwas in heissem Wasser und Weingeist lösen und beim Erkalten sich nicht krystallisch abscheiden. MACLAGAN u. TILLEY. Seine Lösung fällt aus *Jodkalium* oder *Jodquecksilberkalium* weissen oder gelbweissen amorphen Niederschlag. v. PLANTA. DELFFS. Der durch *Chlorquecksilber* in salzsaurem Bebirin erzeugte weisse Niederschlag wird beim Kochen mit Wasser zum grünen klebenden Harz. HINTERBERGER (*Ann. Pharm.* 82, 319).

Das *Golddoppelsalz* ist gelbweiss, zersetzt sich beim Stehen an der Luft. v. PLANTA.

Chlorplatin-salzsaures Bebirin. — Man tropft concentr. salzsaures Bebirin unter Umschwenken in verdünnte Chlorplatinlösung, so dass der Niederschlag nicht zusammenballt. — Gelbweisser Niederschlag, nach dem Trocknen zum orangegelben Pulver zerreiblich. v. PLANTA.

			MACLAGAN u. TILLEY.	v. PLANTA. Mittel. Bei 120°.
38 C	228	44,08	42,42	44,09
N	14	2,70	2,53	
22 H	22	4,25	4,21	4,46
6 O	48	9,30		
3 Cl	106,5	20,59		
Pt	98,7	19,08	19,12	18,90
$C^{38}NH^{21}O^6,HCl,PtCl^2$	517,2	100,00		

Hält 19,2 Proc. Platin; aber wird dasselbe Bebirin in Aether gelöst und an der Luft verdunstet, so liefert der dunkle Rückstand Platinsalz mit 14 Proc. Platin. WINCKLER (*N. Repert.* 1, 14).

Salzsaures Bebirin fällt *Chloriridnatrium* okerfarbig, *Schwefelcyankalium* weiss, *Pikrinsäure* schwefelgelb; es fällt Gallustinctur und -Aufguss. v. PLANTA.

Bebirin löst sich in 5 Th. absolutem *Weingeist*, auch leicht in wasserhaltigem, und in 13 Th. *Aether*. MACLAGAN.

Anhang zu Bebirin.

1. *Sipeerin.* Darstellung s. VII, 1599. Dunkelrothbraune, glänzende, nicht krystallische, harzartige Masse, beim Ablösen von der Schale in Schuppen er-

scheinend. — Löst sich sehr wenig in Wasser; neutralisirt die Säuren und bildet olivenbraune Salze. Löst sich leicht in absolutem und wässrigem Weingeist, nicht in Aether. MACLAGAN.

2. *Bebeersäure.* — Findet sich in der Frucht des Bebeerubaumes. Man engt den kalten wässrigen Auszug ein, filtrirt nach dem Erkalten, fällt durch Ammoniak Bebirin und Sipeerin und versetzt das Filtrat mit salpetersaurem Baryt. Der schmutzige Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, in kochendem gelöst und zum Krystallisiren verdunstet. Die Krystalle, durch Umkrystallisiren gereinigt, werden in kochendem Wasser gelöst und mit Bleizucker gefällt, worauf man den Niederschlag wäscht, durch Hydrothion zerlegt und das zum Syrup verdunstete Filtrat neben Vitriolöl krystallisiren lässt. Man reinigt durch Lösen in Aether und Verdunsten der Lösung im Vacuum.

Zerfliessliche, weisse, wachsglänzende Krystallmasse, die bei 150° schmilzt und etwas über 200° unzersetzt in Nadelbüscheln sublimirt. — Das Kali- und Natronsalz sind zerfliesslich und in Weingeist löslich, das Kalk-, Baryt- und Magnesiasalz sehr wenig in Wasser löslich, das Bleisalz löst sich selbst in kochendem Wasser wenig. MACLAGAN.

3. Buxin.

FAURÉ. *J. Pharm.* 16, 432; *N. Tr.* 23, 2, 219.
BLEY. *N. Tr.* 25, 2, 64.
WALZ. *N. Jahrb. Pharm.* 12, 302; 14, 15; *Pharm. Viertelj.* 10, 36; *Ausz. Chem. Centr.* 1861, 7.

In der Rinde und den Blättern von *Buxus sempervirens*.

Darstellung. Man kocht die Blätter mit schwefelsäurehaltigem Wasser, fällt den Absud mit kohlensaurem Natron, wäscht den Niederschlag durch Decanthiren und erschöpft ihn nach einigem Abtrocknen mit Weingeist. Man verdunstet den Weingeist, zieht den Rückstand mit schwach salzsäurehaltigem Wasser aus und fügt zu der entstandenen Lösung viel Salzsäure, wodurch in starker Salzsäure unlösliches salzsaures Buxin als weisse Gallerte gefällt wird. Diese löst man in viel Wasser, fällt mit kohlensaurem Natron, digerirt das gefällte und wieder in Weingeist gelöste Buxin mit einem Gemenge von Bleioxydhydrat und Bleiessig, wodurch gelber Farbstoff (*Buxoflavin*, WALZ) gefällt wird, entfernt aus dem Filtrat gelöstes Bleioxyd durch verdünnte Schwefelsäure, fällt die Lösung mit Ammoniak, trocknet den beim Erwärmen zum Harz zusammenfliessenden Niederschlag und löst ihn in Aether, wo beim Verdunsten des Aethers Buxin bleibt. WALZ. — Der in Aether unlösliche Theil hält WALZ' *Buxinsäure*. — FAURÉ fällt die wässrige Lösung des weingeistigen Rindenextracts mit Bleizucker, befreit das Filtrat durch Hydrothion vom Blei, kocht es mit gebrannter Magnesia und entzieht dem Niederschlage nach dem Abwaschen und Trocknen durch Weingeist sein Buxin, das beim Verdunsten als röthliche, zum rothbraunen Pulver zerreibliche Masse zurückbleibt, die sich durch wiederholte Behandlung mit Thierkohle fast farblos erhalten lässt. Aehnlich verfährt auch BLEY. Oder Er fällt die Lösung des wässrigen Extracts mit Bleiessig, zerlegt den Niederschlag unter Wasser durch Hydrothion und kocht das gewaschene Schwefelblei mit Weingeist aus, der Buxin aufnimmt und es beim Verdunsten als gelbe krystallische, sehr zerfliessliche Masse zurücklässt, noch durch salzsauren Kalk verunreinigt. BLEY. So bleibt das meiste Buxin gelöst, da es nicht oder nur mechanisch durch Bleiessig gefällt wird. WALZ.

Eigenschaften. Wird durch Verdunsten seiner ätherischen Lösung als gefärbtes Harz, durch Fällen seiner sauren Lösungen mit Ammoniak oder der weingeistigen Lösung mit Wasser als weisses Pulver erhalten. Anfangs geschmacklos, schmeckt dann stark bitter. Reagirt alkalisch. Verändert sich nicht bei 180° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. WALZ. FAURÉ.

			Walz.
38 C	228	73,31	72,90
N	14	4,50	4,51
21 H	21	6,75	6,87
6 O	48	15,44	15,72
$C^{38}NH^{21}O^{6}$	311	100,00	100,00

Isomer und nach Walz auch einerlei mit Bebirin.

Löst sich in 6600 Th. kaltem, 1800 Th. kochendem *Wasser*. — Löst sich in *Säuren* und bildet neutrale, unkrystallisirbare Salze. Diese zeigen gegen reine und kohlensaure Alkalien, gegen Salpetersäure und gegen alle andern Reagentien das Verhalten der Bebirinsalze. Das salzsaure Salz $C^{38}NH^{21}O^{6},HCl$ bildet mit Chlorquecksilber und Chlorplatin Doppelsalze. Walz.

Buxin löst sich in 3 Th. Weingeist von 0,85 spec. Gew., in 5 Th. absolutem *Weingeist* (also schwieriger? Kr.). Es löst sich in 10 Th. käuflichem, 13 Th. absolutem *Aether*. Walz. Löst sich nach Fauré nicht in Aether.

Stammkern $C^{38}H^{30}$; Sauerstoffkern $C^{38}H^{14}O^{16}$.

Daphnetin.

$$C^{38}H^{14}O^{18} = C^{38}H^{14}O^{16},O^{2}.$$

Zwenger. (1860.) *Ann. Pharm.* 115, 1.

Bildung. *Aus Daphnin.* 1. beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure; 2. beim Erwärmen mit Emulsin; 3. in Berührung mit Hefe, der etwas Traubenzucker zugesetzt ist; 4. bei der trocknen Destillation, — in allen Fällen neben Zucker oder dessen Zersetzungsproducten.

Darstellung. A. *Aus Daphnin.* Man kocht Daphnin mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit gelb geworden ist, verdünnt mit Wasser und sammelt die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle. Diese fällt man in warmem Wasser gelöst mit Bleizucker, zerlegt den gewaschenen Niederschlag unter kochendem Wasser mit Hydrothion und filtrirt, wo beim Erkalten farbloses Daphnetin anschiesst, durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser zu reinigen. Filtrirt man durch eisenhaltiges Papier, so erscheint das Filtrat grün gefärbt. — B. *Aus dem weingeistigen Extract der Seidelbastrinde*, auch aus dem bereits mit Aether erschöpften, vergl. VII, 1605. — 1. Man dampft das Extract mit concentrirter Salzsäure versetzt im Wasserbade ein und erhitzt den trocknen Rückstand stärker, so lange noch Salzsäure fortgeht und bis Verkohlung eingetreten ist. Man kocht diese Masse mit Wasser aus, engt das Filtrat ziemlich weit ein, sammelt den nach längerem Stehen gebildeten dunklen Absatz, wäscht ihn mit kaltem Wasser, zieht mit kochendem Wasser das Daphnetin aus und reinigt es durch wiederholtes Umwandeln in Bleisalz und Zersetzen desselben durch Hydrothion. — 2. Man erhitzt das weingeistige Extract in einer halbgefüllten Retorte langsam, zuletzt so lange noch Dämpfe übergehen, trennt die im Destillat sich bildenden Krystalle vom Flüssigen, krystallisirt sie nacheinander aus Wasser und sehr verdünntem Weingeist um und erhält so ein Gemenge von Daphnetin und Umbelliferon. Dieses fällt man in ko-

chendem Wasser gelöst mit Bleizucker und zerlegt das niederfallende und heiss abfiltrirte Daphnetin-Bleioxyd wie oben. Aus dem Filtrat krystallisirt beim Erkalten Umbelliferon.

Eigenschaften. Feine, farblose, stark lichtbrechende, 2- und 1-gliedrige Säulen. Schmilzt über 250° zur gelblichen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallisch erstarrt; sublimirt, besonders im Luftstrom, schon bei niedrigerer Temperatur. Schmeckt wenig herbe, riecht beim Erwärmen angenehm, dem Coumarin ähnlich. Reagirt sehr schwach sauer.

Bei 100°.			Zwenger. Mittel.
38 C	228	59,06	59,17
14 H	14	3,62	3,81
18 O	144	37,32	37,02
$C^{38}H^{14}O^{18}$	396	100,00	100,00

Hält bei 220°, wo es zu sublimiren anfängt, 60,7 Proc. C, also wie Aesculetin (VII, 971); dessen Verhalten gegen 2-fach-schwefligsaure Alkalien das Daphnetin aber nicht zeigt. Rochleder (*Wien. Acad. Ber.* 48, 236).

Zersetzungen. 1. Wird bei langsamem *Erhitzen* im geschlossenen Raume bis zum Schmelzen theilweis zersetzt. — 2. Löst sich in schwach erwärmtem *Vitriolöl* mit gelber Farbe, wird durch Wasser unverändert gefällt, durch Erhitzen der Lösung zersetzt. — 3. Färbt *Salpetersäure* dunkelroth. — 4. Scheidet aus kalter *alkalischer Kupferoxydlösung* Kupferoxydul und reducirt rasch *salpetersaures Silberoxyd.*

Verbindungen. Löst sich leicht mit gelblicher Farbe in kochendem *Wasser.* — Löst sich in kochender *Salzsäure* ohne Veränderung. — Löst sich in *reinen* und *kohlensauren Alkalien* mit gelber oder rothgelber Farbe und erzeugt in wässriger Lösung mit *Kalk-* oder *Barytwasser* gelbe Niederschläge.

Daphnetin-Bleioxyd. — Wässriges Daphnetin fällt Bleizucker und Bleiessig gelb. — Man fällt warmes wässriges Daphnetin mit wässrigem Bleizucker, wäscht den hellgelben Niederschlag und trocknet ihn bei 100°. — Dunkelgefärbte, spröde Masse, zum gelben, hygroskopischen Pulver zerreiblich. Wird durch anhaltendes Kochen mit Wasser theilweis zerlegt und hält dann 57,60 Proc. Bleioxyd. Löst sich in Essigsäure und färbt Salpetersäure roth.

Bei 100°.			Zwenger. Mittel.
38 C	228	28,61	28,17
10 H	10	1,25	1,38
14 O	112	14,07	14,46
4 PbO	448	56,07	55,99
$C^{38}H^{10}Pb^{4}O^{18}$	798	100,00	100,00

Wässriges Daphnetin wird durch wenig *Eisenoxydsalz* grün gefärbt, durch mehr oder durch Säurezusatz entfärbt. Es wird durch sehr wenig *Eisenoxydulsalz* schwach grünlich gefärbt.

Daphnetin löst sich leicht in kochendem *Weingeist,* wenig in *Aether.*

Glucosid des Daphnetins.

Daphnin.

$$C^{62}H^{34}O^{38} = C^{38}H^{14}O^{18},2C^{12}H^{10}O^{10}.$$

VAUQUELIN. *Ann. Chim.* 84, 174.
C. G. GMELIN u. BÄR. *Ueber die Seidelbastrinde.* Tübingen 1822; *Schw.* 35, 1.
CONST. ZWENGER. *Ann. Pharm.* 115, 1; Ausz. *J. pr. Chem.* 82, 196; *Pharm. Viertelj.* 10, 93; *Chem. Centr.* 1860, 823; *Chim. pure* 3, 77; *Lieb. Kopp* 1860, 552.
ROCHLEDER. *Wien. Acad. Ber.* 48, 236; *Chem. Centr.* 1864, 481; *N. Repert.* 13, 326; *J. pr. Chem.* 90, 442.

Von VAUQUELIN entdeckt, wurde von ihm und GMELIN u. BÄR zu den Salzbasen gerechnet, von ZWENGER als Glucosid erkannt. — Findet sich in der Rinde von *Daphne alpina* und *Mezereum* (VIII, 72), am reichlichsten zur Blüthezeit, ZWENGER; auch in den Blumen der letzteren Pflanze. ENZ (*Pharm. Viertelj.* 8, 25).

Die Samen der *Daphne Gnidium* halten GÖBEL's *Coccogninsäure*, aus dem weingeistigen Extract durch Wasser auszuziehen. Sie bildet saure, lange, 4-seitige Säulen, welche salzsauren Baryt, Kalkwasser, Bleizucker und Eisenvitriol nicht fällen. — Ueber die *Schärfe des Seidelbasts* s. unten.

Darstellung. Statt der frischen Rinde dient zweckmässig das mit Aether ausgezogene weingeistige Extract, welches bei Darstellung des officinellen *Extractum Mezerei aethereum* als Rückstand bleibt.

Man kocht das weingeistige Extract mit Wasser aus, lässt zur Abscheidung von Harz 24 Stunden stehen, fällt mit Bleizucker, beseitigt den Niederschlag und fällt aus dem Filtrat das Daphnin mit Bleiessig. Der Niederschlag wird unter Wasser durch Hydrothion zerlegt, worauf man die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit zum Syrup verdunstet, verdünnt, vom Harz abfiltrirt, wieder einengt und so fort, endlich den Syrup durch wiederholtes Schütteln mit 5 bis 6 Maass Aether vom Harz befreit. Die wässrige, vom Aether getrennte Flüssigkeit erstarrt bald zu Daphninkrystallen, die man wäscht und aus heissem Wasser umkrystallisirt. ROCHLEDER. Aehnlich verfährt ZWENGER, welcher aber das Daphnin durch längeres Kochen mit Bleiessig fällt; doch liefert nach ROCHLEDER die vom in der Kälte erzeugten Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit beim Kochen nur wenig und schwer zu reinigendes Daphnin.

Eigenschaften. Das krystallisirte Daphnin (s. unten) wird unter 100° undurchsichtig und verliert bei 100° 8 At. Wasser, in wasserfreies Daphnin übergehend. Dieses schmilzt bei etwa 200° zur farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallisch erstarrt. ZWENGER.

Bei 100°.			ZWENGER. Mittel.
62 C	372	52,39	52,42
34 H	34	4,78	4,95
38 O	304	42,83	42,63
$C^{62}H^{34}O^{38}$	710	100,00	100,00

Dem Aesculin (VII, 965) sehr ähnlich. ROCHLEDER.

Zersetzungen. 1. Zersetzt sich beim *Erhitzen* bei einer dem Schmelzpunct naheliegenden Temperatur, entwickelt Daphnetin-Dämpfe und -Sublimat, und lässt amorphen Rückstand, der sich bei stärkerem Erhitzen färbt und bei Luftzutritt wie Zucker verbrennt, bei Luftabschluss Kohle lässt. ZWENGER. — 2. Wird beim Kochen mit verdünnten *Säuren* in Daphnetin und Zucker zerlegt. $C^{62}H^{34}O^{38} + 4HO = C^{38}H^{14}O^{18} + 2\,C^{12}H^{12}O^{12}$. ZWENGER. — 3. Wird durch kalte *Salpetersäure* roth gefärbt und bildet mit heisser Kleesäure. GMELIN. ZWENGER. — 4. Zersetzt sich beim Stehen und rascher beim Kochen seiner Lösung in reinen und kohlensauren *Alkalien,* Kalk- oder Barytwasser und färbt sich braunroth. ZWENGER. — 5. Reducirt aus kochender *alkalischer Kupferoxydlösung* langsam Kupferoxydul. — 6. Reducirt kaltes *salpetersaures Silberoxyd* erst beim Kochen theilweis, rasch nach Ammoniakzusatz. ZWENGER. — 7. Wird durch Erwärmen mit *Emulsin,* theilweis auch durch Stehen mit *Hefe* und etwas Traubenzucker in Daphnetin und Zucker zerlegt. ZWENGER.

Verbindungen. — *Mit Wasser.* — *Gewässertes oder krystallisirtes Daphnin.* Farblose, bis zu $^1/_2$ Zoll lange, durchsichtige rectanguläre Säulen, oder bei raschem Krystallisiren feine Nadeln. VAUQUELIN. ZWENGER. Schmeckt äusserst bitter, VAUQUELIN, mässig bitter, dann herbe. C. G. GMELIN. ZWENGER. Neutral, ZWENGER, schwach sauer. C. G. GMELIN. — Verliert bei 100° im Mittel 9,36 Proc. Wasser (8 At. = 9,20 Proc. HO), in wasserfreies Daphnin übergehend.

	Krystalle.		ZWENGER. Mittel.
62 C	372	47,57	47,17
42 H	42	5,37	5,57
46 O	368	47,06	47,26
$C^{62}H^{34}O^{38} + 8Aq$	782	100,00	100,00

Daphnin löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem, beim Erkalten krystallisirend.

Löst sich in *reinen* und *kohlensauren Alkalien* mit goldgelber Farbe, in *Kalk-* und *Barytwasser,* in letzteren Lösungen entstehen beim Kochen gallertartige Niederschläge. — Wird durch wässrigen *Bleizucker* nicht gefällt, VAUQUELIN u. A., durch *Bleiessig* in der Kälte gelb gefärbt, beim Kochen in Verbindung mit Bleioxyd gefällt. Wird durch Kochen mit *Bleioxydhydrat* seiner wässrigen Lösung vollständig entzogen. ZWENGER. — Färbt wässriges *Anderthalb-Chloreisen* blau, beim Kochen gelb und scheidet dunkelgelben Niederschlag ab. ZWENGER. Löst sich in kaltem *Weingeist* etwas leichter als in Wasser, sehr leicht in kochendem. — Löst sich leicht in erwärmter *Essigsäure,* beim Verdunsten krystallisirend. ZWENGER. Es löst sich (nach VAUQUELIN leicht, nach ZWENGER) durchaus nicht in *Aether.*

Anhang zu Daphnin.

Harze und Schärfe der Daphnearten. Ausser den VII, 426 erwähnten Beobachtungen LANDERER's liegen noch folgende vor.

Die weingeistige Tinctur der Rinde von *Daphne alpina* lässt beim Destilliren nicht scharfen Weingeist übergehen, fällt man aus dem Rückstande des Harz durch Wasser und destillirt, so liefert das überstehende Wasser scharfes Destillat, während der Rückstand seine Schärfe fast ganz verloren hat. Das Destillat reagirt alkalisch und schmeckt anhaltend brennend, doch zeigt sich der Geschmack erst nach 24 Stunden. — Das gefällte Harz ist braungrün, weich, schmeckt sehr scharf, auch nach dem Auflösen in Alkalien; durch Behandeln mit heissem schwefelsäurehaltigem Wasser wird ihm die Schärfe entzogen, die dann beim Destilliren der sauren Flüssigkeit übergeht. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 84, 186). — Später erhielt VAUQUELIN (*J. Pharm.* 10, 333; *Mag. Pharm.* 7, 245) ein ammoniakalisches, aber auch anhaltend scharf schmeckendes Destillat, als er *entweder* den Absud des Seidelbastes mit Alkalien destillirte, *oder* denselben zuerst mit Schwefelsäure neutralisirte, einengte und dann mit Alkalien destillirte, *oder* endlich die durch Auswaschen des weingeistigen Extracts mit heissem, zuletzt mit schwefelsäurehaltigem Wasser erhaltenen Flüssigkeiten mit Bittererde destillirte.

Aus dem weingeistigen, vorher eingeengten und vom Wachs bereiteten Auszuge der Rinde von *Daphne Mezereum* fällte C. G. GMELIN (*Schw.* 35, 11) durch Wasser ein scharfes Harz, dessen Schärfe durch Kochen mit Salzsäure nicht entzogen wurde. Als er die weingeistige Lösung des Harzes mit weingeistigem Bleizucker, das Filtrat mit Hydrothion fällte und abdampfte, blieb ein gelbes dickflüssiges Oel, welches alle Schärfe des Harzes enthielt. Als es mit Kalilauge verseift und die Seife mit Weinsteinsäure destillirt wurde, entwickelte es starken Geruch nach Phosphorwasserstoff. — S. auch GIESE (*Taschenbuch* 1822, 113). COLDEFY-DORLY (*J. Pharm.* 11, 167). DUBLANC (*J. Pharm.* 15, 637). — Die harzartige Säure der Rinde von *Daphne Mezereum* liefert bei der trocknen Destillation Umbelliferon. ZWENGER (*Ann. Pharm.* 115, 17).

Stammkern $C^{38}H^{36}$.

Döglingsäure.

$$C^{38}H^{36}O^4 = C^{38}H^{36},O^4.$$

SCHARLING. *J. pr. Chem.* 43, 257; *Lieb. Kopp* 1847 u. 1848, 568.

Vorkommen. Bildet die Hauptmasse des Döglingthrans.

Darstellung. Man erhitzt Thran mit Bleioxyd unter öfterem Zusatz von wenig Wasser 10 Stunden auf 110 bis 130°, kocht das Pflaster mit Wasser aus, übergiesst es mit Aether, filtrirt, destillirt den Aether ab und zerlegt das zurückbleibende Bleisalz mit Hydrothion.

Eigenschaften. Gelbes Oel, das sich bei +16° trübt und bei einigen Graden über 0° erstarrt. Röthet Lackmus.

Ueber Chlorcalcium.			SCHARLING.
38 C	228	77,03	77,06
36 H	36	12,16	12,47
4 O	32	10,81	10,47
$C^{38}H^{36}O^4$	296	100,00	100,00

Barytsalz. — Man neutralisirt die Säure mit wässrigem Ammoniak, fällt mit salzsaurem Baryt, wäscht den Niederschlag bei abgehaltener Luft und lässt ihn aus heissem Weingeist krystallisiren. Sintert bei 100° zusammen, ohne zu schmelzen und wird gelb.

	Bei 100°, Mittel.		Scharling.
38 C	228	62,74	62,71
35 H	35	9,61	9,63
3 O	24	6,61	6,46
BaO	76,5	21,04	21,20
$C^{38}H^{35}BaO^4$	363,5	100,00	100,00

Döglingvinester.

$$C^{42}H^{40}O^4 = C^4H^5O,C^{38}H^{35}O^3.$$

Scheidet sich beim Einleiten von Hydrochlor in weingeistige Döglingsäure als gelbes Oel aus und wird durch Waschen mit Wasser gereinigt. Neutral.

			Scharling. Mittel.
42 C	252	77,77	77,50
40 H	40	12,34	12,70
4 O	32	9,89	9,80
$C^4H^5O,C^{38}H^{35}O^3$	324	100,00	100,00

Döglingthran.

Vom Dögling (der *Balaena rostrata* des Chemnitz, dem *Hyperodon* der neueren Zoologen), einer Art Delphin.

Fast farblos, oft auch dunkler, viel dünnflüssiger als anderer Thran, riecht weniger widrig als dieser. Spec. Gew. 0,8807 bei 11°. Trübt sich bei + 8°, bildet bei 0° durch Krystallbildung einen Brei. Hält im Mittel 79,87 Proc. C, 13,36 H und 6,77 O, etwa der Formel $C^{62}H^{60}O^4$, das ist einer Verbindung von 1 At. Döglingsäure mit 1 At. Döglingoxyd entsprechend. — Frei von Jod und Aschenbestandtheilen.

Erkältet man den Thran auf — 8°, filtrirt zuerst bei 0°, dann bei immer höherer Temperatur, und presst den Rückstand aus, so wird $^1/_{48}$ vom Thran an Talg von 24° Schmelzpunct erhalten, welcher Wallrathfett enthält und durch Kali theilweis verseift wird. Die vom Wallrathfett befreite Seife liefert ein Silbersalz mit 42,82 Proc. C, 6,93 H, 38,90 Ag, der Formel $C^{20}H^{19}AgO^4$ (also der Caprinsäure) entsprechend.

Der Thran verschluckt reichlich Sauerstoff, wird dadurch dickflüssiger und specifisch schwerer; er bedeckt sich, in einer flachen Schale der Luft ausgesetzt, mit einer Haut, nach deren Entfernung das Uebrige erst nach längerer Zeit austrocknet. — Er liefert bei der trocknen Destillation viel weniger Acrol als andere Fette, keine Sebacylsäure; bei raschem Destilliren wird ein Gemenge von etwa 1 Maass Kohlensäure auf 6 Maass Kohlenwasserstoff entwickelt, es geht ein farbloses Destillat über, während wenig Kohle und Thran bleiben. Das Destillat ist ein Gemisch von verschiedenen Kohlenwasserstoffen, flüchtigen Säuren und vielleicht von unzersetztem Thran; wird es mit kohlensaurem Natron behandelt und über Kalium zuerst im Wasserbade rectificirt, so geht vorzüglich der Kohlenwasserstoff $C^{24}H^{24}$ über (85,16 Proc. C, 14,51 H haltend, Dampfdichte = 5,81). Die hypothetische Verbindung dieses Kohlenwasserstoffs mit 1 At. Wasser ist Scharling's *Döglingoxyd*. — Der Thran erstarrt mit salpetriger Säure.

Er wird durch Bleioxyd in ein Pflaster verwandelt, welches an kochendes Wasser kein Oelsüss, sondern wenig einer sauren dunkelbraunen Masse abgibt. Aether entzieht dem Pflaster döglingsaures Bleioxyd, es lässt ein Gemenge von Bleisalzen zurück, deren Säuren aus Weingeist z. Th. krystallisiren. — Später fand Scharling (*Ann. Pharm.* 96,236) im Thran viel Wall-

rathfett und erhielt durch Verseifen mit Kali das (dem Aethal entsprechende) *Döglal*, welches erst unter 0° erstarrt.

Döglingsthran löst sich in 2 Th. kochendem Weingeist, in 22 Th. Weingeist bei 37°.

Stammkern $C^{38}H^{38}$.

Fette Säure $C^{38}H^{38},O^4$.

Sie ist von HEINTZ durch Kochen von rohem Cyancetyl mit weingeistigem Kali, aus dem darin enthaltenen Cyanstethal, $C^{36}H^{37}$ Cy, aber nicht im sicher reinen Zustande erhalten. S. bei Margarinsäure (VII, 1377).

Verbindungen, 40 At. Kohlenstoff haltend.

Stammkern $C^{40}H^{22}$; Sauerstoffkern $C^{40}H^{12}O^{10}$.

Euxanthon.

$$C^{40}H^{12}O^{12} = C^{40}H^{12}O^{10},O^2.$$

STENHOUSE (1844). *Phil. Mag. J.* 25, 322; *Ann. Pharm.* 51, 429.
ERDMANN. *J. pr. Chem.* 33, 205; 37, 386; Ausz. *N. J. Pharm.* 10, 154; *J. pr. Chem.* 71, 195.
LAURENT. *Compt. chim.* 1849, 377; Ausz. *Compt. rend.* 26, 33.
Purrenon.

Bildung. 1. Beim Erhitzen von Euxanthinsäure oder von euxanthinsauren Salzen. ERDMANN. STENHOUSE. $C^{42}H^{18}O^{22} = 2CO^2 + 6HO + C^{40}H^{12}O^{12}$. GERHARDT (*N. J. Pharm.* 10, 157). — 2. Beim Auflösen von Euxanthinsäure in Vitriolöl, neben Hamathionsäure. ERDMANN. — 3. Beim Einleiten von Salzsäuregas in weingeistige Euxanthinsäure, in kleiner Menge beim Verdunsten von Euxanthinsäure mit wässriger Salzsäure. ERDMANN.

Darstellung. 1. Man erhitzt Euxanthinsäure im Luftbade auf 160 bis 180° oder bis zum anfangenden Schmelzen, wo sich unter Freiwerden von Wasser und Kohlensäure die Zersetzung in einigen Minuten vollendet. Aus dem Rückstande nimmt warmes verdühntes Ammoniakwasser unverändert gebliebene Euxanthinsäure, braunes Zersetzungsproduct und wenig Euxanthon auf, welches letztere sich beim Erkalten der Lösung ausscheidet. Die Hauptmenge des Euxanthons bleibt als blassgelbes Pulver ungelöst und wird durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. ERDMANN. — 2. Weniger reichlich als nach 1, aber in schönen Krystallen wird Euxanthon durch Erhitzen roher Euxanthinsäure in MOHR's Sublimationsapparat erhalten. STENHOUSE. — 3. Wird die Lösung von Euxanthinsäure in Vitriolöl mit vielem Wasser verdünnt, so scheidet sie Euxanthon

als gelblich weissen Niederschlag aus, den man nach dem Auswaschen mit Wasser und Digeriren mit verdünntem kohlensauren Ammoniak zur Abscheidung etwa unverändert gebliebener Säure aus Weingeist krystallisiren lässt. ERDMANN.

Eigenschaften. Blassgelbe, breite Nadeln oder Blättchen, ERDMANN, nach 2. werden mehr als zolllange Krystalle erhalten. STENHOUSE. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Neutral.

			STENHOUSE.	ERDMANN.		LAURENT.
			Mittel.	Früher. Mittel.	Später.	
40 C	240	68,96	68,02	68,33	68,86	68,73
12 H	12	3,45	3,65	3,61	3,40	3,47
12 O	96	27,59	28,33	28,06	27,74	27,80
$C^{40}H^{12}O^{12}$	348	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

STENHOUSE untersuchte nach Darst. 2, ERDMANN nach Bild. 1, 2 und 3 erhaltenes Euxanthon mit gleichen Resultaten. — Die obige Formel GERHARDT's (*N. J. Pharm.* 10,157) wird nunmehr statt der früher von ERDMANN und STENHOUSE gegebenen ($C^{18}H^4O^4$) allgemein angenommen.

Zersetzungen. 1. *Verbrennt* auf Platinblech ohne Rückstand. STENHOUSE. — 2. Löst sich in kalter *Salpetersäure* von 1,31 spec. Gew. anfangs ohne Zersetzung, nach einigem Stehen wird unter Freiwerden von Wärme und rothen Dämpfen Porphyrinsäure erzeugt. Beim Erhitzen entstehen, unter stürmischer, auch nach Entfernung des Feuers fortdauernder Einwirkung nacheinander Porphyrinsäure und Oxyporphyrinsäure, beim Kochen Styphninsäure und Oxalsäure. ERDMANN. — 3. Euxanthon reducirt alkalische *Kupferlösung* nicht. W. SCHMID (*Ann. Pharm.* 93, 88).

Verbindungen. Euxanthon löst sich nur wenig in *Wasser*. STENHOUSE.

Es löst sich kaum in verdünnten *Säuren*, STENHOUSE, fast nicht in verdünntem, aber in concentrirtem warmen wässrigen *Ammoniak* mit gelber Farbe und scheidet sich beim Verdunsten unverändert aus. ERDMANN. Die Lösung in Ammoniak fällt mit Salmiak versetzte *salzsaure Magnesia* gelb. ERDMANN. Die weingeistige Lösung fällt nicht *Chlorbarium*, *Chlorcalcium*, *salpetersaures Silberoxyd* und *essigsaures Bleioxyd*, sie fällt *basisch-essigsaures Bleioxyd* gelb, schleimig. STENHOUSE.

Euxanthon löst sich wenig in *Weingeist* und *Aether*. STENHOUSE. Es löst sich sehr reichlich in kochendem Weingeist und krystallisirt daraus beim Erkalten. ERDMANN.

Anhang zu Euxanthon.

1. Porphyrinsäure.

ERDMANN. *J. pr. Chem.* 37, 403.

Dinitroeuxanthon. GERHARDT.

Die Lösung von Euxanthon in kalter Salpetersäure von 1,31 spec. Gew. erwärmt sich bei einigem Stehen, entwickelt rothe Dämpfe und scheidet beim Erkalten Porphyrinsäure ab. Diese reinigt man durch Behandeln mit wässrigem kohlensauren Ammoniak, Waschen mit Wasser, welches kohlensaures

Ammoniak hält, Umkrystallisiren aus reinem Wasser und Zerlegen mit Salzsäure.

Gelbes Krystallpulver oder rothgelbe, sehr kleine Krystalle. Wird beim Reiben electrisch.

			Erdmann. Mittel.
20 C	120	45,45	43,63
2 N	28	10,62	11,82
4 H	4	1,51	1,45
14 O	112	42,42	43,10
$C^{20}X^2H^4O^6$	264	100,00	100,00

So nach Gerhardt, welcher Porphyrinsäure für Dinitroeuxanthon (Euxanthon = $C^{20}H^6O^6$) hält. Erdmann's Formel ist $C^{26}X^3H^5O^7$, die Laurent's (*Compt. chim.* 1849, 384) hält ein At. Sauerstoff mehr.

Bildet beim Kochen mit *Salpetersäure* Styphninsäure (V, 693) und Oxalsäure.

Löst sich wenig mit rother Farbe in *Wasser*, nicht in säurehaltigem.

Die porphyrinsauren *Salze* verpuffen beim Erhitzen. — Das neutrale Ammoniaksalz fällt aus salzsaurem Baryt, salzsaurem Kalk, Bleizucker und Silbersalpeter rothe, meist krystallische Niederschläge, die sich in vielem Wasser lösen. Das saure Ammoniaksalz fällt aus salpetersaurem Silberoxyd hellorangefarbene Krystallschuppen.

Porphyrinsaures Ammoniak. — a. *Saures.* — Erhält man b. bei 130° geschmolzen, so lange Wasser und Ammoniak fortgehen, welche bis zu 20,19 Proc. betragen, so löst sich der Rückstand schwieriger als vorher in Wasser und schiesst beim Erkalten in hellrothen, federartigen Krystallen an, mit 41,41 Proc. C, 2,16 H.

b. *Neutrales.* — Wässriges kohlensaures Ammoniak verwandelt Porphyrinsäure in blutrothes Salz, welches sich nicht in kohlensaurem Ammoniak und wenig mit gelbrother Farbe in reinem Wasser löst. — Wird beim Trocknen dunkler, braunroth, verliert Wasser, bei 130° auch Ammoniak.

			Erdmann. Mittel.
20 C	120	42,71	40,76
3 N	42	14,94	15,45
7 H	7	2,46	2,41
14 O	112	39,89	41,38
$C^{20}X^2H^3(NH^4)O^6$	281	100,00	100,00

Porphyrinsaures Kupferoxyd. — Fällt beim Vermischen der heissen Lösungen von porphyrinsaurem Ammoniak und Kupfervitriol in schwarzrothen Flocken nieder, die beim Stehen, rascher beim Erhitzen körnig werden. — Mikroskopische spitze Octaeder. Bildet beim Kochen mit Kalilauge eine braune Lösung und schwarzen, schwer auszuwaschenden Niederschlag, der beim Erhitzen verpufft.

Porphyrinsäure löst sich kaum in kaltem, leichter in kochendem *Weingeist.*

2. Oxyporphyrinsäure.

Erdmann. *J. pr. Chem.* 37, 407.

Wird durch Erhitzen von Euxanthon mit Salpetersäure bis zur stürmischen Einwirkung und freiwilliges Erkalten gewonnen. Man löst die niedergefallene Säure zur Entfernung etwa vorhandener Porphyrinsäure in conc. wässrigem kohlensauren Ammoniak und fällt das Filtrat mit Salzsäure.

Gelbe mikroskopische Krystalle, der Porphyrinsäure sehr ähnlich. Verliert bei 130° nicht an Gewicht und hält im Mittel

42,76 Proc. C, 11,95 N, 1,38 H und 43,91 O.

Nach ERDMANN $C^{36}X^{3}H^{5}O^{8}$, nach LAURENT vielleicht einerlei mit Porphyrinsäure. *(S. Compt. chim.* 1849, 384*)*.

Wird durch *Salpetersäure* in Styphninsäure (V, 693) und Oxalsäure, endlich durchaus in Oxalsäure verwandelt.

Bildet in Berührung mit wässrigem *kohlensauren Ammoniak* ein dunkelrothes Salz, das beim Verdunsten als schwarzrothe, körnig krystallische Masse zurückbleibt, beim Erhitzen nicht hellroth wird, (wie das porphyrinsaure Ammoniak b), und sich leicht in wässrigem kohlensauren Ammoniak löst. (Hierdurch unterscheidet es sich vom porphyrinsauren Ammoniak). Das Ammoniaksalz fällt aus den Salzen der Erden und Metalloxyde rothbraune Niederschläge, die beim Erhitzen verpuffen und sich leichter in Wasser lösen, als die durch porphyrinsaures Ammoniak erzeugten. — Oxyporphyrinsäure bildet mit überschüssigem *2-fach-kohlensauren* Kali ein lösliches Salz.

Sauerstoffchlorkern $C^{40}Cl^{3}H^{9}O^{10}$.

Chloreuxanthon.

$$C^{40}Cl^{3}H^{9}O^{12} = C^{40}Cl^{3}H^{9}O^{10},O^{2}.$$

ERDMANN. *J. pr. Chem.* 37, 397.

Aus der Lösung von Chloreuxanthinsäure in Vitriolöl fällt Wasser Chloreuxanthon als gelbes Pulver, durch Umkrystallisiren aus Weingeist in gelben fedrigen Krystallen zu erhalten.

	Krystalle.		ERDMANN.
40 C	240	53,15	52,28
3 Cl	106,5	23,59	23,30
9 H	9	1,99	2,14
12 O	96	21,27	22,28
$C^{40}Cl^{3}H^{9}O^{12}$	451,5	100,00	100,00

Stammkern $C^{40}H^{24}$; Sauerstoffstickstoffkern $C^{40}NH^{15}O^{8}$.

Berberin.

$$C^{40}NH^{17}O^{8} = C^{40}NH^{15}O^{8},H^{2}.$$

CHEVALLIER u. PELLETAN. *J. Chim. med.* 2, 314; *Berz. Jahresber.* 7, 266.
J. A. u. L. A. BUCHNER. *Repert.* 52, 1; *Ann. Pharm.* 24, 228.; *Berz. Jahresber.* 16, 228; *Repert.* 56, 177.
G. POLEX. *N. Br. Arch.* 6, 264.
G. KEMP. *Repert.* 73, 118; *Chem. Gaz.* 1847, 209; *Lieb. Kopp* 1848 und 1849, 636.
HERBERGER. *Jahrb. pr. Pharm.* 4, 82.
FLEITMANN. *Ann. Pharm.* 59, 160.
SCHAFFNER. *Jahrb. pr. Pharm.* 12, 281.
BÖDEKER. Vorl. Notiz: *Ann. Pharm.* 66, 384; *J. pr. Chem.* 43, 501; *Instit.* 1848, 193; *Lieb. Kopp* 1847 u. 1848, 635. — *Ann. Pharm.* 69, 37; Ausz. *Pharm. Centr.* 1849, 145; *Chem. Gaz.* 1849, 149.
J. D. PERRINS. *Phil. Mag.* (4) 4, 99; *Ann. Pharm.* 83, 276; *Lieb. Kopp* 1852, 549; *J. pr. Chem.* 57, 248; *N. J. Pharm.* 23, 153. — *Chem. News* 1862, Nr. 204; *Pharm. Journ. Trans.* (2) 3, 546 u. 567; *N. Repert.* 11, 308; *Chem. Centr.* 1862, 551. — *Chem. Soc. Qu. J.* 15, 339; *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 171; Ausz. *Chem. Centr.* 1862, 890; *Krit. Zeitschr.* 5, 414; *Pharm. J. Trans.* 4, 464; *Lieb. Kopp* 1862, 379; mit Bemerk. von A BUCHNER *N. Repert.* 12, 546.

STENHOUSE. *Ann. Pharm.* 95, 108; *Pharm. J. Trans.* 14, 455; *Lieb. Kopp* 1855, 568.
L. HENRY. Vorl. Mitth. *Instit.* 1858, 264; *Lieb. Kopp* 1858, 375; Ausführl. *Ann. Pharm.* 115, 132; *Bull. Acad. Belg.* (2) 7, 8; *Lieb. Kopp* 1859, 399.
HLASIWETZ u. v. GILM. *Ann. Pharm.* 115, 45. — *Ann. Pharm.* 122, 256; Ausführl. *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 191; *Krit. Zeitschr.* 7, 330; *Chem. Centr.* 1863, 897. — *Wien. Acad. Ber.* 49, 1; *N. Repert.* 13, 185.
MAHLA. *Sill. Amer. Journ.* 83, 43; *Chem. Centr.* 1862, 550; *Lieb. Kopp* 1862, 379.

Als *Xanthopikrit* 1826 von CHEVALLIER u. PELLETAN in der Rinde von *Xanthoxylum clava Herculis* L., als Berberin von L. A. BUCHNER 1835 in *Berberis vulgaris* entdeckt, nachdem schon BUCHNER u. HERBERGER (*Repert.* 36, 1) und BRANDES (*Br. Arch.* 11, 29) gelben Bitterstoff, Farbstoff und Harz aus der Berberiswurzel beschrieben hatten. Zuerst von FLEITMANN ausführlicher untersucht, welcher auch zeigte, dass das nach BUCHNER's Weise erhaltene salzsaures, nicht aber reines Berberin sei. KEMP erkannte das Berberin 1841 als Pflanzenbase, PERRINS erwies 1862 die Einerleiheit des Xanthopikrits mit Berberin. Er und HLASIWETZ u. v. GILM berichtigten FLEITMANN's Formel.

Findet sich ausser in den genannten noch in folgenden Pflanzen und Pflanzentheilen: In den Berberitzenblüthen, FERREIN (*Pharm. Viertelj.* 7, 527); in indischen Berberisarten, SOLLY; in der Columbowurzel von *Cocculus palmatus*, *Menispermeae*, BÖDEKER; in der Rinde von *Caeloelyne polycarpa*, *Anonaceae*, aus Abeocouta in Westafrika, STENHOUSE; im Holz von *Coscinium fenestratum*, *Menispermeae*, von Ceylon, PERRINS, in *Xanthorriza apiifolia*, PERRINS, *Hydrastis canadensis*, MAHLA, zwei nordamerikanischen Ranunculaceen.

Ein gelbes Farbholz von Oberassam, *Woodunpar* der Eingeborenen, die die St. Johanneswurzel vom Rio grande, eine gelbe Rinde des *Pachnelo*-Baumes von Bogota, die Wurzel von *Coptis Teeta* oder *Mahmira*, einer hindostanischen und chinesischen Ranunculacee halten Berberin.

Die Papaveraceen *Leontice thalichroïdes*, *Jeffersonia diphylla*, *Podophyllum peltatum* halten Berberin, das aus letzterer Pflanze dargestellte *Podophyllin* (*Pharm. Viertelj.* 9, 121) ist ein Gemenge von Harz und Berberin. F. F. MAYER (*Pharm. Viertelj.* 13, 108).

Das Berberin ist bei mikroskopischer Betrachtung der Berberiswurzel nicht sichtbar, aber befeuchtet man einen zarten Schnitt mit Weingeist und nachher mit Salpetersäure, so schiessen Krystalle von salpetersaurem Berberin in den Gefässen an, welche letztere sich hierdurch als Sitz des Berberins erweisen. (*Apoth. Zeit.* 1863, 27). — Das Holz einer mexikanischen Berberisart hält in seinen Spalten Berberin als goldgelbes Pulver abgelagert. WITTSTEIN (*Repert.* 86, 258).

Ueber *Berberisorange* s. HERBERGER (*Jahrb. pr. Pharm.* 4, 82). — Ueber die Einerleiheit des Jamaïcins mit Berberin s. beim Jamaïcin (Anhang zu Chinin).

Darstellung. 1. *Aus Berberiswurzelrinde.* Man zieht die zerkleinerte Rinde mit kochendem Wasser aus und verdunstet zum weichen Extract, welches man mit kochendem Weingeist behandelt, so lange derselbe noch bitteren Geschmack annimmt. Die durch Abdestilliren vom meisten Weingeist befreite Tinctur scheidet bei 24-stündigem Stehen in der Kälte feine gelbe Krystalle aus, die man durch Auspressen von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Wasser wäscht und durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser oder Weingeist reinigt. BUCHNER.

Da die so erhaltenen Krystalle nicht reines, sondern ganz oder theilweis salzsaures Berberin sind, so verwandelt sie FLEITMANN durch verdünnte Schwefelsäure in schwefelsaures Salz, löst letzteres in Wasser, fügt Barytwasser bis zur alkalischen Reaction zu und

leitet Kohlensäure ein. Der eingedampften Flüssigkeit wird das Berberin mit Weingeist entzogen, welches man mit Aether fällt und aus Wasser umkrystallisirt. In ähnlicher Weise ist das nach andern Darstellungsweisen erhaltene salpetersaure Berberin zu zerlegen.

2. *Aus der Wurzel von Hydrastis canadensis.* — Man zieht die gepulverte Wurzel im Verdrängungsapparate mit heissem Weingeist aus, dampft die Tinctur ab, vermischt den Rückstand mit Wasser, filtrirt und fällt durch Salzsäure. Das ausgeschiedene salzsaure Berberin ist durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist zu reinigen. MAHLA. Oder man zieht die Wurzel mit kochendem Wasser aus, verdunstet zum Extract, digerirt dieses mit kochendem Weingeist, destillirt und fügt zu dem Rückstande wenig verdünnte Salpetersäure, wo nach 1 bis 2 Tagen salpetersaures Berberin anschiesst, von Harz durch wiederholtes Umkrystallisiren aus salpetersäurehaltigem Wasser mit Hülfe von wenig Thierkohle zu reinigen. PERRINS. *Hydrastis canadensis* liefert 4 Proc. rohes Berberin. PERRINS.

3. *Aus der Columbowurzel.* Man zieht das weingeistige Extract mit heissem Kalkwasser aus, filtrirt und neutralisirt die braunrothe Lösung mit Salzsäure, wodurch ein amorpher Niederschlag erzeugt wird. Das mit überschüssiger Salzsäure versetzte Filtrat scheidet bei 2-tägigem Stehen salzsaures Berberin als krystallischen Absatz ab, den man in Weingeist von 85 Proc. löst, mit Aether fällt und damit auf dem Filter wäscht. BÖDEKER.

Eigenschaften. Die durch Trocknen bei 100° wasserfrei (? Kr.) zu erhaltenden Krystalle (s. gewässertes Berberin) schmelzen bei 120° zum rothbraunen Harz. FLEITMANN. Neutral gegen Pflanzenfarben. Ohne Rotationsvermögen. HENRY. Nicht giftig. Schmeckt bitter. BUCHNER.

			FLEITMANN. Mittel. Bei 100°.	HENRY. Mittel. Bei 120—140°.
40 C	240	71,64	67,01	69,50
N	14	4,18		
17 H	17	5,08	5,68	5,32
8 O	64	19,10		
$C^{40}NH^{17}O^{8}$	335	100,00		

BUCHNER's Analyse (*Repert.* 52, 17) bezieht sich auf salzsaures Berberin. Formel nach FLEITMANN bei 100° $C^{42}NH^{18}O^{9} + 2\ HO$, nach KEMP $C^{42}NH^{17}O^{7}$, nach HENRY (GERHARDT's Vermuthung folgend) $C^{42}NH^{19}O^{10}$, nach STAS (*Inst.* 1859, 402) $C^{44}NH^{19}O^{10}$. Die obige Formel wurde von PERRINS durch die Analyse der Salze, von HLASIWETZ durch die Analyse des Hydroberberins als die richtige erwiesen.

Zersetzungen. 1. Entwickelt beim *Erhitzen* auf 160 bis 200° gelbe Dämpfe, die sich zum Oel verdichten und lässt schwer verbrennliche Kohle. FLEITMANN. Der hier auftretende gelbe Körper wird auch durch trockne Destillation von chromsaurem Berberin erhalten, er löst sich in Weingeist, wird durch Bleizucker mit gelber Farbe, auch durch Wasser gefällt und reducirt salpetersaures Silberoxyd. FLEITMANN. — 2. *Natriumamalgam* entfärbt kochende Berberinlösung unter Ausscheidung von

gelben Hydroberberin. Hlasiwetz. — 3. Berberin wird, wenn es im zugeschmolzenen Rohr mehrere Tage mit *Wasser* auf 190—200° erhitzt wird, unkrystallisirbar, dunkelbraun und setzt bei langsamem Verdunsten an den Wänden eine Masse ab, die im durchfallenden Lichte roth und bronzeartig-glänzend, im auffallenden grün erscheint. Sie löst sich wenig im kaltem Wasser, in Säuren mit schöner Purpurfarbe, die durch Alkalien rein grün wird. Ihre weingeistige Lösung ist grün und roth dichroïstisch. Hlasiwetz.

4. Salzsaures Berberin wird durch Zusammenreiben mit *Brom* nicht verändert. Buchner. Brom färbt, wenn es zu 2 At. zu kaltem wässrigen oder salzsauren Berberin gesetzt wird, die Lösung dunkelroth und scheidet schmutzig-gelben Niederschlag aus, dessen Lösung in kochendem Weingeist Hydrobrom-Berberin auskrystallisiren lässt. Ausserdem entsteht ein schwarzes, durch Ammoniak fällbares Harz. Henry. — 5. Im trocknen *Chlorgase* färbt sich salzsaures Berberin blutroth und wird leicht löslich in Wasser; leitet man in diese Lösung Chlorgas, so wird sie hellbraun, unter Ausscheidung brauner Flocken, die sich in Kalilauge lösen und durch Säuren gefällt werden. Buchner. Auch wässriges salzsaures Berberin wird durch Chlorgas schön purpurroth, Polex, es scheidet braunen Niederschlag ab, während die weingeistige Lösung nur dunkler wird. Schaffner. S. auch Henry. *Chlorkalk* zerstört Berberin. Chevallier u. Pelletan.

6. Concentr. *Salpetersäure* löst salzsaures Berberin zur dunkelrothen Flüssigkeit, aus welcher Ammoniak braune Flocken fällt; bei fortgesetztem Erhitzen wird dieselbe unter Salpetergasentwicklung heller und scheidet, wenn sie zum Syrup verdunstet und mit Wasser verdünnt wird, ein gelbes schwerlösliches Wachs aus. Fleitmann. Buchner erhielt nur Oxalsäure, Henry Oxalsäure, Harz und kleine Krystallwarzen. — 7. Salzsaures Berberin löst sich nach Buchner mit olivengrüner, nach Mahla mit grüngelber, nach Chevallier u. Pelletan mit rothbrauner, nach Polex mit violettrother Farbe in *Vitriolöl*. Hier bedingt vielleicht ein Gehalt an Salpetergas Verschiedenheiten. Kr. Die olivengrüne Flüssigkeit entfärbt sich beim Verdünnen mit Wasser, braune Humusflocken abscheidend. Buchner. Langes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure macht Berberin theilweis unkrystallisirbar. Chevallier u. Pelletan.

8. Aus wässrigem salzsauren Berberin scheidet mit Schwefel gesättigtes *Hydrothion-Ammoniak* braunrothen Niederschlag von widrigem Merkaptan-Geruch, der nach dem Auswaschen 16,53 Proc. Schwefel hält. Er entwickelt mit Salzsäure weder Hydrothion, noch anderes Gas, aber wird heller und setzt gelbrothe Krystalle ab, deren Lösung, wie auch die des Niederschlages durch Bleizucker schön roth gefällt wird. Fleitmann.

9. Berberin wird nicht durch tagelanges Kochen mit conc. weingeistigem *Kali*, auch nicht durch Erhitzen damit im zugeschmolzenen Rohr zerlegt; aber dampft man Berberin mit Kalihydrat und wenig Wasser ein, bis sich aus der schmelzenden Masse unter Aufschäumen Wasserstoff und Geruch nach Chinolin entwickelt, so

scheidet die Schmelze beim Uebersättigen mit Schwefelsäure viel schmutzigbraune Humussubstanz aus, während eine in Aether lösliche, der Protocatechusäure ähnliche Säure, $C^{16}H^{8}O^{8}$ und eine zweite, in Aether unlösliche Säure, $C^{18}H^{8}O^{10}$, gelöst bleiben. HLASIWETZ u. v. GILM. — 10. Beim Destilliren von Berberin mit *Kalkmilch* oder *Bleioxyd* wird Chinolin erhalten. BÖDEKER.

11. Wird durch Erhitzen mit weingeistigem *Jodvinafer* nach PERRINS in Hydriod-Berberin, nach HENRY in Hydriod-Vineberberin verwandelt. HENRY erhielt hellgelbe Nadeln, wenig löslich in Weingeist und kaltem, reichlicher in heissem Wasser, 52,86 bis 53,48 Proc. C, 4,70 bis 4,91 H haltend (Rechnung für $C^{40}NH^{16}(C^{4}H^{5})O^{8}, HJ$ = 53,76 Proc. C, 4,81 H). — Erhitzen mit *Jodmylafer* erzeugt Hydriod-Berberin. HENRY.

Verbindungen. Mit Wasser. — Gewässertes oder krystallisirtes Berberin. Feine gelbe Nadeln, die bei 100° 19,26 Proc. Wasser verlieren. FLEITMANN.

	Krystalle.		FLEITMANN.
$C^{40}NH^{17}O^{8}$	335	80,53	
9 HO	81	19,47	19,26
$C^{40}NH^{17}O^{8}$ + 9 Aq.?	416	100,00	

Berberin löst sich sehr schwer in Wasser. CHEVALLIER u. PELLETAN. Es bildet leicht übersättigte Lösungen. HENRY.

Mit Ammoniak? — Salzsaures Berberin löst sich in warmem wässrigen Ammoniak zur dunkelbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten braune Krystalle abscheidet. Diese entwickeln nach dem Waschen und Trocknen mit wässrigem Kali viel Ammoniak. SCHAFFNER. Auch nach BUCHNER verbindet sich Berberin mit Ammoniak.

Verdünnte *Kalilauge* scheidet Berberin aus seiner (wässrigen? KR.) Lösung in zusammenballenden Klumpen. FLEITMANN. Reine Berberinlösungen färben sich mit Alkalien nicht roth. PERRINS.

Bildet mit den *Säuren* krystallisirbare Salze. KEMP. FLEITMANN. Sie sind meist *einfach-sauer*, in reinem Wasser leichter als in säure- oder salzhaltigem löslich. Mineralsäuren, auch geschmolzene Phosphorsäure scheiden aus wässrigem salzsauren Berberin Krystalle, Essigsäure, Tarter-, Trauben-, Citronen- und Oxalsäure lösen salzsaures Berberin in gleicher Weise wie Wasser. BUCHNER. Die Salze sind meist goldgelb, neutral reagirend und bitter. KEMP. Erst durch häufiges Umkrystallisiren, so lange sich die Mutterlauge durch Ammoniak noch dunkler färbt, werden sie rein erhalten. BUCHNER. Ammoniak zerlegt die Salze nicht vollständig. FLEITMANN. Kalilauge scheidet Berberin aus, welches beim Kochen zum braunen Harz zusammenballt. BUCHNER. MAHLA.

Salzsaures Berberin bildet gelbe, in Nadeln krystallisirende Doppelsalze mit salzsaurer Magnesia, salzsaurem Zinkoxyd, Cadmium-, Uran-, Eisen-, Zinn- und Antimonoxyd. HENRY. Es fällt (ob stets durch Bildung von Doppelsalzen oder wegen Schwerlöslichkeit des salzsauren Berberins in Salzlösungen? KR.) salzsaures Manganoxydul, Zinnoxydul und Zinnoxyd, salpetersaures Cobaltoxyd und Brechweinstein gelb, Kupfervitriol und schwefelsaures Nickeloxydul gelbgrün, salzsaures Eisenoxyd und salpetersaures Wismuthoxyd orange. Es fällt Eisen- und Zinkvitriol, Bleizucker und Bleiessig nicht. BUCHNER.

Schwefelsaures Berberin. — *Zweifach.* — Die rothgelbe Lösung von salzsaurem Berberin wird auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure hellgelb und scheidet nach einigem Stehen hellrothgelbe feine Krystalle ab, die nach dem Trocknen im Vacuum bei 100° nicht an Gewicht verlieren. FLEITMANN.

	Bei 100°.		FLEITMANN. Mittel.
40 C	240	55,42	55,40
N	14	3,23	
19 H	19	4,39	4,60
10 O	80	18,48	
2 SO^3	80	18,48	17,99
$C^{40}NH^{17}O^8, 2(HO,SO^3)$	438	100,00	

Hydriod-Berberin. — Wird durch Auflösen von Berberin in der Säure, HENRY, durch Fällen einer schwachen Lösung von salpetersaurem Berberin in heissem verdünnten Weingeist mit Jodkalium, PERRINS, erhalten. — Kleine gelbe, PERRINS, röthlichgelbe Nadeln, die sich in 2130 Th. kaltem, leichter in heissem Wasser und nicht in Weingeist lösen. HENRY. Verändert sich nicht bei 100°. PERRINS.

	Bei 100—120°.		HENRY.	PERRINS. Mittel.
40 C	240	51,83	51,59	51,75
N	14	3,03		
18 H	18	3,88	4,23	3,94
8 O	64	13,83		
J	127	27,43	25,71	27,07
$C^{40}NH^{17}O^8,HJ$	463	100,00		

Jod- und Hydriod-Berberin. — A. Fügt man zu (wässrigen oder) weingeistigen Berberinsalzen wenig überschüssiges Jod, so erscheinen rothbraune Säulen, die nach dem Trocknen neben Vitriolöl bei 100° nicht an Gewicht verlieren. Sie lösen sich kaum in kaltem Wasser und Weingeist; Silbersalpeter scheidet aus ihrer Lösung alles Jod, salpetersaures Berberin bildend. — B. Zugleich mit Krystallen von Hydriod-Berberin und diesen rothen Krystallen werden glänzende grüne Flitter erhalten, wenn man zu in heissem Weingeist gelöstem Berberinsalz verdünntes Zweifach-Jodkalium, durchaus nicht im Ueberschuss setzt. Dieselben grünen Flitter, doch grösser, bilden sich aus Hydriod-Berberin, wenn man dieses durch Erhitzen von weingeistigem Berberin mit Jodäthyl auf 100° erzeugt und das die Mischung enthaltende Glasrohr 1 bis 2 Stunden dem Sonnenlichte oder einige Tage dem zerstreuten Lichte aussetzt. So gebildet gehen sie bei längerem Liegen im Sonnenlichte in das rothe Salz über. — Schwarzgrüne, metallglänzende rhombische Säulen und Blättchen, die bei grosser Dünne das Licht mit rothbrauner Farbe durchlassen und es vollständig polarisiren. Bei grösserer Dicke ganz undurchsichtig. Die grünen Krystalle lassen sich leicht in die rothen und umgekehrt verwandeln. Unveränderlich bei 100°. PERRINS.

	Bei 100°.		Perrins. A.	Perrins. B.
40 C	240	33,47	33,49	35,65
N	14	1,96		
18 H	18	2,51	2,58	2,78
8 O	64	8,93		
3 J	381	53,14	53,36	
$C^{40}NH^{17}O^{8},J^{2},HJ$	717	100,00		

So nach Perrins. B hielt Hydriod-Berberin beigemengt, welches sich nicht beseitigen lässt.

Hydrobrom-Berberin. — Wird aus der Säure und Berberin, Henry, als gelber Niederschlag durch Fällen von mit Essigsäure versetztem salpetersauren Berberin mit Bromkalium erhalten. Perrins. Feine fahlgelbe Nadeln, die nach dem Trocknen im Vacuum bei 100° 5,75 Proc. Wasser = 3 At. (Rechn. = 6,07 Proc.) verlieren und sich dabei hellorange färben. Perrins. Löst sich leicht in Wasser und Weingeist, Henry, nicht in wässrigem Bromkalium. Perrins.

	Bei 100°.		Henry.	Perrins. Mittel.
40 C	240	57,69	56,87	57,61
N	14	3,37		
18 H	18	4,32	4,78	4,34
8 O	64	15,39		
Br	80	19,23	18,16	19,00
$C^{40}NH^{17}O^{8},HBr$	416	100,00		

Salzsaures Berberin. — Darstellung s. oben. 100 Th. Berberin nehmen 11,07 Th. Salzsäuregas auf. Schaffner (1 At. = 10,9 Th.). — Glänzend hellgelbes, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes, sehr lockeres, geruchloses Pulver. Buchner. Mahla. Lange zarte goldfarbene Nadeln von Seidenglanz. Perrins. Neutral. Schmeckt stark, rein und anhaltend bitter. Buchner. Verliert beim Erhitzen auf 100° 8,65 Proc. = 4 At. Wasser (Rechn. = 8,83 Proc.), Fleitmann, dabei sich etwas zersetzend, so dass es mit rother Farbe in Wasser löslich wird. Perrins. Das getrocknete Salz ist sehr hygroskopisch. — Löst sich schwer in kaltem Wasser und Weingeist, aber färbt beide tiefgelb, leicht nach jedem Verhältniss beim Kochen, und nicht in Aether und Schwefelkohlenstoff. Buchner. Mahla.

	Bei 100 bis 110°.		Buchner.	Fleitmann.	Bödeker.	Perrins.	Mahla.
40 C	240	64,60	60,40	62,65	62,71	62,79	64,77
N	14	3,76	4,03	3,60		3,78	3,56
18 H	18	4,84	5,49	5,55	5,07	5,67	5,14
8 O	64	17,24		19,31		18,74	17,95
Cl	35,5	9,56		8,89	9,06	9,02	8,58
$C^{40}NH^{17}O^{8},HCl$	371,5	100,00		100,00		100,00	100,00

Chlorsaures Berberin. — Aus wässrigem salzsauren Berberin fällt chlorsaures Kali gelben voluminösen Niederschlag, den man mit Wasser wäscht und aus Weingeist umkrystallisirt. — Grünlich gelbe Krystalle, die beim Reiben oder Schlagen verpuffen. Löst sich in Wasser, schwierig in wässrigem Chlorkalium oder chlorsaurem Kali. Fleitmann.

			Fleitmann.
40 C	240	57,21	57,02
N	14	3,33	
18 H	18	4,29	4,29
14 O	112	26,69	
Cl	35,5	8,48	
$C^{40}NH^{17}O^8,HO,ClO^6$	419,5	100,00	

Salpetersaures Berberin. — Darst. s. oben. Oder man zerlegt salzsaures Berberin mit salpetersaurem Silber, filtrirt heiss und lässt nach Zusatz von Salpetersäure krystallisiren. — Rein hellgelbe Nadeln, Fleitmann, die sich bei 100° durchaus nicht verändern. Wird aus seiner Lösung in Wasser durch verdünnte Salpetersäure fast ganz gefällt. Perrins.

Ueber Vitriolöl oder bei 100°.			Fleitmann.	Henry. Mittel.	Perrins. Mittel.
40 C	240	60,30	60,15	59,27	60,16
2 N	28	7,03			
18 H	18	4,52	4,75	4,84	4,57
14 O	112	28,15			
$C^{40}NH^{17}O^8,HO,NO^5$	398	100,00			

Chromsaures Berberin. — *Zweifach.* — Aus salzsaurem Berberin scheidet 2-fach-chromsaures Kali hellgelben Niederschlag, der sich schwierig in Wasser, leicht in Schwefelsäure und Salzsäure löst. Fleitmann. Versetzt man die kochende, sehr verdünnte Berberinsalzlösung mit 2-fach-chromsaurem Kali, so krystallisirt das Salz beim Abkühlen fast ganz aus und kann aus viel heissem Wasser umkrystallisirt werden. — Löst sich sehr schwierig in kaltem Wasser und in wässrigem chromsauren Kali. Perrins.

Bei 100°.			Fleitmann. Mittel.	Perrins. Mittel.
40 C	240	53,86	54,58	53,71
N	14	3,14		
18 H	18	4,04	4,30	4,04
12 O	96	21,55		
Cr^2O^3	77,6	17,41	17,24	17,43
$C^{40}NH^{17}O^8,HO,2CrO^3$	445,6	100,00		

Phosphormolybdänsäure (VI, 526) fällt aus Berberinlösungen schmutziggelbe Flocken.

Chlorquecksilber-salzsaures Berberin. — Man vermischt die mit Salzsäure versetzte Lösung von Berberin in viel starkem Weingeist siedendheiss mit weingeistigem und mit Salzsäure versetzten Sublimat, wo sich während des Abkühlens schöne gelbe seidenglänzende Nadeln abscheiden. Diese wäscht man nacheinander mit Weingeist, Wasser und Weingeist. Sie halten so 1 At. Chlorquecksilber auf 1 At. salzsaures Berberin, doch schiessen aus ihrer Lösung in sehr viel heissem Wasser längere und grössere Krystalle der Verbindung mit 2 At. Chlorquecksilber an. Hinterberger (*Wien. Acad. Ber.* 7, 432; *Ann. Pharm.* 82, 314).

Mit 1 At. HgCl.			Hinterberger. Mittel, bei 100°.	Mit 2 At. HgCl.			Hinterberger.
40 C	240	47,33	47,10	40 C	240	37,35	37,70
N	14	2,76		N	14	2,18	
18 H	18	3,55	3,59	18 H	18	2,80	2,87
8 O	64	12,62		8 O	64	9,96	
2 Cl	71	14,00		3 Cl	106,5	16,58	
Hg	100	19,74	19,93	2 Hg	200	31,13	30,42
	507	100,00			642,5	100,00	

Berberin-Silberoxyd? — Aus heiss bereitetem wässrigen (salzsaurem?) Berberin fällt salpetersaures Silberoxyd gelben Niederschlag, der aus der Lösung in warmem Wasser in feinen Krystallen erhalten wird. Buchner.

	Bei 100°.		Buchner. Mittel.
$C^{40}NH^{17}O^{8}$	335	74,28	74,02
AgO	116	25,72	25,98
? $C^{40}NH^{17}O^{8}$,AgO	451	100,00	100,00

Da Buchner's Berberin Salzsäure hielt, bleibt die Analyse von zweifelhaftem Werth.

Unterschwefligsaures Silberoxyd und Berberin. — Die Lösung von salpetersaurem Silber in wässrigem unterschwefligsauren Natron fällt aus kalten neutralen Berberinsalzen gelbes amorphes Pulver, beim Vermischen mit heissem weingeistigen salpetersauren Berberin werden beim Erkalten kleine citrongelbe Prismen erhalten. — Löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und wässrigem unterschwefligsauren Natron, diese Lösung wird beim Kochen unter Abscheidung von Schwefelsilber zersetzt. Das trockne Salz verändert sich nicht bei 100°. Perrins.

			Perrins. Mittel.
40 C	240	43,16	43,07
N	14	2,52	
18 H	18	3,23	3,23
14 O	112	20,16	
4 S	64	11,51	11,47
Ag	108	19,42	19,45
$C^{40}NH^{17}O^{8},HO,S^{2}O^{2} + AgO,S^{2}O^{2}$	556	100,00	

Chlorgold-salzsaures Berberin. — Bereits von Chevallier u. Pelletan bemerkt. — Dreifach-Chlorgold fällt aus salzsaurem Berberin amorphen braunen Niederschlag, der nach dem Waschen mit Wasser und Lösen in kochendem verdünnten Weingeist in kastanienbraunen Nadeln anschiesst. Perrins.

	Bei 100°.		Henry. Amorph.	Perrins. Krystalle. Mittel.
40 C	240	35,57	35,50	35,50
N	14	2,08		
18 H	18	2,67	2,94	2,74
8 O	64	9,49		
4 Cl	142	21,05		
Au	196,6	29,14	27,75	29,16
$C^{40}NH^{17}O^{8}$,HCl,$AuCl^{3}$	674,6	100,00		

Chlorplatin-salzsaures Berberin. Man fällt heisses wässriges salzsaures Berberin mit Chlorplatin und wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser, so lange Jodkalium im Ablaufenden noch Platin anzeigt. — Kleine Krystallnadeln. PERRINS.

	Bei 100°.		FLEITMANN. Mittel.	KEMP.
40 C	240	44,35	44,39	46,23
N	14	2,59		
18 H	18	3,33	3,50	3,68
8 O	64	11,83		
3 Cl	106,5	19,68		
Pt	98,6	18,22	18,11	18,05
$C^{40}NH^{17}O^{8},HCl,PtCl^{2}$	541,1	100,00		

	BÖDEKER.	STENHOUSE.	HENRY.	PERRINS. Mittel.
C	45,22	44,87	44,38	44,33
N				2,80
H	3,92	3,81	3,57	3,41
O				
Cl				
Pt	17,58	17,54	17,82	18,21

Im chlorplatin-salzsauren Berberin aus Berberitzenblüthen fand FERREIN 17,87 Proc. Platin.

Blausaures Berberin. — Wässriges salzsaures Berberin färbt sich beim Vermischen mit Cyankalium dunkelroth und scheidet schmutziggelbe Flocken aus, die nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser aus Weingeist in braungelben rhombischen Blättchen anschiessen. Verändert sich im feuchten, nicht im trocknen Zustande bei 100°. Löst sich wenig in Wasser, nicht daraus krystallisirend, in kaltem und mehr in heissem Weingeist. Die Lösungen riechen nach Blausäure. HENRY.

	Bei 100—110°.		HENRY.
42 C	252	69,62	66,93
2 N	28	7,73	
18 H	18	4,97	5,22
8 O	64	17,68	
$C^{40}NH^{17}O^{8},HCy$	362	100,00	

Hält 6,22 Proc. Cyan. HENRY. (Rechn. = 7,18 Proc.)

Blausaures Berberin und Salpetersäure? — Sehr verdünnte Salpetersäure färbt blausaures Berberin roth, ohne Blausäure zu entwickeln; concentrirte erzeugt rothe bis schwarze Substanz, aus deren Lösung in Wasser und Weingeist rothe Nadeln anschiessen, nach HENRY von *blausaurem Nitroberberin.* Diese halten bei 100 bis 110° 60,35 Proc. C, 4,80 H. HENRY.

Eisenblausaures Berberin. — Wird durch Blutlaugensalz aus wässrigem salzsauren Berberin gefällt. — Grünlichbraune mikroskopische Nadeln, die sich im feuchten Zustande bei 100° mit Geruch nach Blausäure zersetzen. — Löst sich in 1250 Th. kaltem Wasser, auch wenig in heissem Wasser und Weingeist. HENRY.

Bei 100—120°.			Henry.
2 $C^{40}NH^{17}O^{8},H^{2}Cy^{3}$	750	96,41	
Fe	28	3,59	3,86
2 $C^{40}NH^{17}O^{8},H^{2}FeCy^{3}$	778	100,00	

Anderthalb-eisenblausaures Berberin. — Dem einfach-eisenblausauren Salz ähnlich, doch deutlicher gelb und nach dem Trocknen apfelgrün. Henry.

Bei 100—110°.			Henry.
3 $C^{40}NH^{17}O^{8},H^{3}Cy^{6}$	1164	95,41	
2 Fe	56	4,59	4,30
3 $C^{40}NH^{17}O^{8},H^{3}Fe^{2}Cy^{6}$	1220	100,00	

Cyanquecksilber-salzsaures Berberin. — Aus den in der Hitze vermischten Lösungen von salzsaurem Berberin und Cyanquecksilber scheiden sich in der Kälte gelbe Nadeln, die sich in heissem Wasser und Weingeist lösen. Kohl u. Swoboda (*Wien. Acad. Ber.* 9, 252: *Ann. Pharm.* 83, 340).

Bei 100°.			Kohl u. Swoboda.
$C^{40}NH^{17}O^{8},HCl,Cy$	397,5	79,90	
Hg	100	20,10	19,17
$C^{40}NH^{17}O^{8},HCl + HgCy$	497,5	100,00	

Schwefelblausaures Berberin. — Schwefelcyankalium fällt aus conc. heissem salzsauren Berberin grüngelbes Pulver, das aus kochendem Wasser in zeisiggelben, aus kochendem Weingeist in braungelben Nadeln anschiesst. Löst sich in 4500 Th. Wasser, 470 Th. Weingeist. Henry.

			Henry.
42 C	252	63,95	61,85
2 N	28	7,12	
18 H	18	4,57	4,64
8 O	64	16,24	
2 S	32	8,12	8,10
$C^{40}NH^{17}O^{8},C^{2}NHS^{2}$	394	100,00	

Hält 14,16 Proc. Schwefelcyan. Henry.

Essigsaures Berberin bildet goldgelbe Krystalle. Kemp.

Oxalsaures Berberin. — Aus Oxalsäure und Berberin. — Bräunliche, zu Warzen vereinigte Nadeln. Henry.

Bei 100—110°.			Henry.
44 C	264	62,11	60,78
N	14	3,29	
19 H	19	4,47	4,67
16 O	128	30,13	
$C^{40}NH^{17}O^{8},C^{4}H^{2}O^{8}$	425	100,00	

Leimsüss-salzsaures Berberin. — Die warme weingeistige Lösung des salzsauren Berberins erstarrt, wenn sie mit überschüssigem weingeistigem Leimsüss gemischt wird, beim Erkalten durch Bildung feiner pomeranzengelber Nadeln. Diese sind unlöslich in Wasser. Horsford (*Ann. Pharm.* 60, 37).

				Horsford.
44	C	264	60,34	60,80
2	N	28	6,40	
22	H	22	5,03	5,87
11	O	88	20,12	
	Cl	35,5	8,11	
$C^4H^4NO^8,C^{40}NH^{17}O^8,HCl$		437,5	100,00	

Die Richtigkeit der Formel scheint mir mit Gerhardt sehr zweifelhaft. Kr.

Bernsteinsaures Berberin. — Aus mit Bernsteinsäure übersättigtem Berberin scheiden sich bräunliche Nadeln, zum gelben Pulver zerreiblich. Löst sich besonders in warmem Wasser und Weingeist. Henry.

		Bei 100—110°.		Henry.
48	C	288	63,57	61,99
	N	14	3,09	
23	H	23	5,09	5,80
16	O	128	28,25	
$C^{40}NH^{17}O^8,C^8H^6O^8$		453	100,00	

Tartersaures Berberin. — Lange zeisiggelbe, seidenglänzende Nadeln, durch Uebersättigen von Berberin mit der Säure zu erhalten. — Löst sich in 130 Th. kaltem Wasser, in ebensoviel Weingeist, in beiden Flüssigkeiten weit reichlicher in der Wärme. — Verliert bei 100° 1,62 Proc. = 1 At. Wasser. Henry. (Rechn. = 1,82 Proc. HO).

		Getrocknet.		Henry.
48	C	288	59,38	58,15
	N	14	2,88	3,16
23	H	23	4,75	5,08
20	O	160	32,99	33,61
$C^{40}NH^{17}O^8,C^8H^6O^{12}$		485	100,00	100,00

Tartersaures Antimonoxyd-Berberin. — Wird durch Kochen von Berberin mit kalt gesättigter Brechweinsteinlösung unter Ausscheidung von Antimonoxyd gebildet und krystallisirt aus dem (zugleich halb-tartersaures Kali haltenden) Filtrat in faserigen, wawellitartigen Massen, durch Waschen mit kaltem Wasser oder Umkrystallisiren aus Weingeist zu reinigen. Stenhouse (*Ann. Pharm.* 129, 26).

		Im Vacuum.		Stenhouse.
48	C	288	46,43	46,46
	N	14	2,25	
22	H	22	3,54	3,76
22	O	176	28,39	
	Sb	120,3	19,39	19,85
$C^{40}NH^{17}O^8,HO,SbO^3,C^8H^4O^{10}$		620,3	100,00	

Pikrinsaures Berberin. — Aus der Säure und Berberin. Goldgelbe Blättchen, Henry, gelbbraune oder tombakfarbene glänzende Säulen. Kemp. — Löst sich kaum in kaltem, wenig in kochendem Weingeist. Henry.

		Bei 100°.		HENRY.
52	C	312	55,32	54,83
4	N	56	9,93	
20	H	20	3,55	3,93
22	O	176	31,20	
$C^{40}NH^{17}O^{8},C^{12}X^{2}H^{3}O^{2}$		564	100,00	

Gerbsäure fällt aus salzsaurem Berberin gelbe Flocken. BUCHNER.

Berberin löst sich in *Weingeist*. Es wird durch *Kohle* aus seinen Lösungen gefällt, durch Weingeist der Kohle wieder entzogen. CHEVALLIER u. PELLETAN.

Anhang zu Berberin.

Oxyacanthin.

POLEX. *N. Br. Arch.* 6, 271.
WITTSTEIN. *Repert.* 86, 258.
HERBERGER. *Jahrb. pr. Pharm.* 4, 82.
WACKER. *Pharm. Viertelj.* 10, 177.

1836 von POLEX entdeckt. — Findet sich neben Berberin in der Wurzelrinde von *Berberis vulgaris*, POLEX, auch neben wenig Berberin in der Rinde einer unbestimmten Berberisart aus Mexiko. WITTSTEIN.

Darstellung. Man verdünnt die bei Darstellung von Berberin aus Berberiswurzelrinde nach möglichstem Auskrystallisiren des Berberins bleibende Mutterlauge mit 4 bis 5 Th. Wasser, fällt sie mit kohlensaurem Natron, sammelt und wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser, löst ihn in verdünnter Schwefelsäure, entfärbt mit Thierkohle, fällt wieder mit kohlensaurem Natron, wäscht, trocknet und löst den Niederschlag in kaltem Weingeist. Das in Lösung gegangene Oxyacanthin wird durch Verdunsten der weingeistigen Lösung gewonnen oder aus ihr mit Wasser gefällt. POLEX. WITTSTEIN, auch WACKER zieht den durch kohlensaures Natron erzeugten Niederschlag mit verdünnter Salzsäure aus, fällt das Filtrat mit Ammoniak und erschöpft den Niederschlag nach dem Waschen, Trocknen und Pulvern im Verdrängungsapparate mit Aether. Das aufgenommene Oxyacanthin wird nach dem Verdunsten des Aethers, auch nach nochmaligem Auflösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak durch Umkrystallisiren seines salzsauren Salzes gereinigt, worauf man es dann mit Ammoniak zerlegt. — Der in Aether unlösliche Theil hält noch viel Oxyacanthin, aber gibt erst dann davon an Aether ab, wenn man die gleichzeitig vorhandene Humussäure durch Ausziehen mit sodahaltigem Wasser beseitigt hat. — Das Oxyacanthin ist schwierig rein zu erhalten, da es sich an der Luft oxydirt, besonders das durch Ammoniak gefällte. POLEX. 350 Pfd. frische Wurzelrinde gaben 18 Drachmen Oxyacanthin. WITTSTEIN.

Eigenschaften. Blendend weisses Pulver, im Sonnenlichte gelb werdend; 130-fache Vergrösserung lässt amorphe Kugeln erkennen. WACKER. Wird nach BUCHNER jun. durch Uebergiessen mit wenig Aether oder Weingeist in feine Nadeln und Säulen verwandelt. Die weingeistige Lösung scheidet es beim Verdunsten in Harzblättchen, beim Vermischen mit Wasser nicht ganz bis zur Trübung und Verdunsten als gelbliche krystallische Rinde ab. POLEX. Schmeckt rein bitter, reagirt alkalisch. — Verliert bei 100° 3,13 Proc. an Gewicht, dann bei 120° nicht mehr, schmilzt bei 139° zur gelblichen Flüssigkeit. WACKER.

Berechnung nach WACKER.				WACKER. Bei 100°.
32	C	192	60,57	60,26
	N	14	4,42	4,51
23	H	23	7,26	7,53
11	O	88	27,76	27,70
$C^{32}NH^{23}O^{11}$		317	100,00	100,00

Die Formel ist ohne Zweifel unrichtig, aber eine andere aus den Analysen nicht mit Wahrscheinlichkeit zu berechnen. Kr.

Zersetzungen. 1. Entwickelt bei der *trocknen Destillation* Wasserdampf, braunes dickes Brenzöl, Ammoniak und Geruch nach Thieröl; es bleibt stark aufgeblähte Kohle. Polex. — 2. Zerfliesst im Feuer zum Oel und verbrennt rasch mit leuchtender Flamme. — 3. Löst sich in *Vitriolöl* mit braunrother Farbe, die beim Erwärmen schön roth, dann braun wird. — 4. Conc. *Salpetersäure* erweicht Oxyacanthin zum Harz, das sich mit gelber, beim Erwärmen mit schön purpurrother Farbe löst. Die Lösung wird beim Kochen unter Freiwerden von Salpetergas und Bildung von Oxalsäure gelb und scheidet mit Wasser gelbe Flocken ab, die sich wie Berberin verhalten. Polex. — 5. Löst sich in *Chlorwasser* mit gelber Farbe, die durch Ammoniak ohne Trübung dunkler wird. — 6. Reducirt aus chromsaurem Kali und Schwefelsäure Chromoxyd. — 7. *Jodsäure* färbt sich in Berührung mit Oxyacanthin gelb und scheidet Jod aus. Wacker.

Löst sich kaum in *Wasser.*

Verbindet sich mit den *Säuren* zu leicht krystallisirbaren, in Wasser und Weingeist löslichen Salzen. Polex. Aus den Salzlösungen fällen Ammoniak, kohlensaures Ammoniak, reine und kohlensaure Alkalien, auch Kalkwasser Oxyacanthin als weissen Niederschlag, der sich in viel überschüssigem Ammoniak, leichter in überschüssiger Kalilauge löst. Wacker. Die Salze werden gefällt: das salzsaure Salz weiss durch Jodkalium, Chlorquecksilber, Schwefelcyankalium und Blutlaugensalz, gelbweiss durch Phosphormolybdänsäure und Gerbsäure, gelborange durch salpetersaures Palladiumoxydul, lehmfarben durch Chlorgold, schwefelgelb durch rothes Blutlaugensalz. Wacker. Die essigsaure Lösung wird noch durch salpetersaures Silber, Brechweinstein und salzsaures Zinn gefällt. Polex.

Schwefelsaures Oxyacanthin. — Neutrale, weisse Warzen, Wacker, büschelförmig vereinigte Nadeln, Polex; leicht löslich in Wasser und Weingeist.

	Bei 100°.		Wacker.
$C^{32}NH^{23}O^{11},HO$	326	89,07	
SO^3	40	10,93	11,2
$C^{32}NH^{23}O^{11},HO,SO^3$	366	100,00	

Salzsaures Oxyacanthin. — Nadelbüschel, Polex, neutrale weisse Warzen, leicht löslich in Wasser und Weingeist. Wacker.

			Wacker.
$C^{32}NH^{23}O^{11}$	317	89,78	
HCl	36,5	10,32	9,33
$C^{32}NH^{23}O^{11},HCl$	353,5	100,00	

Wacker nimmt noch 4 At. Wasser an.

Jodquecksilberkalium fällt Oxyacanthin gelbweiss, bleibend amorph. Dellfs.

Salpetersaures Oxyacanthin. — Warzen und Nadeln, schwerer als das schwefelsaure und salzsaure Salz in Wasser löslich. Wacker.

			Wacker.
$C^{32}NH^{23}O^{11}$	317	83,42	77,88
HO,NO^5	63	16,58	
$C^{32}NH^{23}O^{11},HO,NO^5$	380	100,00	

Auch hier nimmt Wacker 4 At. Wasser an.

Chlorplatin-salzsaures Oxyacanthin. — Blass graugelber Niederschlag.

	Bei 100°.		Wacker.
$C^{32}NH^{23}O^{11},HCl^3$	424,5	81,13	
Pt	98,7	18,87	18,81
$C^{32}NH^{23}O^{11},HCl,PtCl^2$	523,2	100,00	

Essigsaures Oxyacanthin ist nicht krystallisirbar.

Oxalsaures Oxyacanthin. — Nadeln, schwerlöslich in Wasser. Hält bei 100° 10,30 Proc. wasserfreie Oxalsäure. WACKER.

Pikrinsaures Oxyancanthin. — Bereits von KEMP (*Repert.* 71, 164) bemerkt. — Citrongelber Niederschlag, der sich in viel Wasser, verdünnten Säuren und Weingeist löst. WACKER.

Oxyacanthin löst sich leicht in schwachem und in absolutem *Weingeist*, POLEX, in 30 Th. kaltem, 1 Th. kochendem Weingeist. WACKER. — Löst sich in 4 Th. kochendem, 125 Th. kaltem *Aether*, leicht und nach jedem Verhältniss in *Chloroform*, auch in *flüchtigen* und *fetten Oelen*. WACKER.

Stammkern $C^{40}H^{26}$; Sauerstoffstickstoffkern $C^{40}N^2H^{22}O^2$.

Cinchonin.

$$C^{40}N^2H^{24}O^2 = C^{40}N^2H^{22}O^2,H^2.$$

Die für Cinchonin und Chinin gemeinschaftl. Literatur s. bei Chinin.

REGNAULT. *Ann. Pharm.* 26, 15; *J. pr. Chem.* 16, 262.
LIEBIG. *Ann. Pharm.* 26, 50.
LAURENT. *N. Ann. Chim. Phys.* 19, 365; *Ann. Pharm.* 62, 99; *J. pr. Chem.* 40, 404; *Lieb. Kopp* 1847 u. 1848, 615 und 617. — *Compt. rend.* 20, 1116; *N. Ann. Chim. Phys.* 24, 303; *Ann. Pharm.* 69, 8; *J. pr. Chem.* 46, 52. — *Compt. rend.* 23, 811.
HLASIWETZ. *Wien. Acad. Ber.* 1850, 1, 9 und 276; *Ann. Pharm.* 77, 49; *J. pr. Chem.* 51, 409; *Pharm. Centr.* 1851, 74; *Lieb. Kopp* 1850, 420.
A. ERDMANN. *Ann. Pharm.* 100, 341; Ausz. *J. pr. Chem.* 70, 422; *Lieb. Kopp* 1856, 545.
H. HAHN. *N. Br. Arch.* 96, 33; *Lieb. Kopp* 1858, 372.
SCHWABE (u. LÖSCHE). *N. Br. Arch.* 103, 273; Ausz. *N. J. Pharm.* 38, 389; *Chem. Centr.* 1860, 936; *Lieb. Kopp* 1860, 362.
O. HESSE. *Ann. Pharm.* 122, 226.

Von PELLETIER u. CAVENTOU 1820 entdeckt. — Findet sich in den echten Chinarinden, vorwaltend in der grauen und braunen China, ferner, neben mehr Chinin, in der rothen und gelben, in kleiner Menge in der Königschina. S. das Nähere bei Chinin.

Als *Huanokin* beschreibt A. ERDMANN eine aus der *China Huanoco plana* dargestellte Base, welche er besonders auf Grund ihrer Sublimirbarkeit vom Cinchonin unterscheidet, aber dem Anschein nach nicht mit reinem (sublimirbaren!), sondern mit käuflichem, chinidin- oder cinchonidinhaltigem Cinchonin verglich. Da diese Base nach GÖSSMANN die Zusammensetzung, nach DE VRIJ (*N. J. Pharm.* 32, 328) das Molekularrotationsvermögen des Cinchonins besitzt, auch ihr jodwasserstoffsaures Salz dem Hydriod-Cinchonin gleicht und ihre Verbindungen, soweit aus HAHN's annähernden und nicht fehlerfreien Messungen zu ersehen, die Krystallform der Cinchoninsalze zeigen, so ist durchaus kein Grund sie ferner vom Cinchonin zu unterscheiden. — Das *Betacinchonin* SCHWABE's, beim Verarbeiten von rohem käuflichen Chinoïdin gefunden, ist nach HESSE ebenfalls mit Cinchonin zu vereinigen. LÖSCHE's Messungen der Krystallformen sind nicht hinreichend genau, um eine Unterscheidung zu rechtfertigen, SCHWABE's Angaben stimmen entweder mit denen anderer Autoren über Cinchonin überein, oder werden durch die Annahme erklärlich, dass SCHWABE nicht immer mit reinem (chinidinfreien) Cinchonin arbeitete. Das Betacinchonin färbt sich mit Chlorwasser und Ammoniak gelb, doch röthet Blutlaugensalz allein, oder Blutlaugensalz mit Chlorwasser das Sulfat, worauf Ammoniak grün färbt. Es bildet auch bei Ueberschuss von Säure nur einfachsaure Salze, deren Lösungen bei nicht zu grosser Concentration mit Ammoniak

und Aether geschüttelt, 2 klare Schichten bilden, deren obere das Betacinchonin enthält. (Hiergegen spricht die Schwerlöslichkeit der Betacinchonins in Aether. Kr.) Die übrigen Angaben Schwabe's s. beim Cinchonin. — Die Existenz eines Cinchonin's von der Formel $C^{36}N^{2}H^{22}O^{4}$ wird von Schützenberger (*Compt. rend.* 46, 895) behauptet.

Die von Gruner (*Br. Arch.* 12, 156) in der *China flava* (*China de Carthagena dura,* Wiggers) bemerkte Base ist zu ungenügend characterisirt, um sie vom Cinchonin zu unterscheiden. Sie bildet feine, geschmacklose Nadeln, leicht löslich in Weingeist, nicht in Aether. Ihr Sulfat bildet schwach bittere, 4-seitige Säulen, leicht löslich in Wasser, 12,81 Proc. Schwefelsäure haltend.

Cinchonin wird bei Darstellung von Chinin als Nebenproduct erhalten. Soll es besonders dargestellt werden, so wendet man Huanoco-China an und verfährt etwa wie folgt.

Man kocht 4 Pfd. grob gestossene Rinde mit 54 Pfd. Wasser, dem 2 Unzen Salzsäure von 1,2 spec. Gew. beigemischt sind, einige Stunden, presst aus, kocht den Rückstand noch 2 Mal, zuletzt mit der Hälfte angesäuertem Wasser, verdampft die Auszüge auf 12 Pfd., filtrirt und versetzt mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction. Der Niederschlag wird gewaschen, in Salzsäure oder besser in Essigsäure gelöst, wieder gefällt, wodurch der Farbstoff beseitigt wird, und getrocknet, hierauf mit Weingeist ausgekocht, aus welchem nach dem Einengen das Cinchonin krystallisirt. Es ist noch durch Umkrystallisiren mit Hülfe von Thierkohle zu reinigen. A. Erdmann.

Reinigung. Das käufliche Cinchonin hält meist Cinchonidin oder Chinidin beigemengt. De Vrij. Man zerreibt das bei der Chininfabrikation in grösseren gelblichen Krystallen angeschossene, wäscht es mit viel kaltem Weingeist, verwandelt in schwefelsaures Salz, reinigt dieses durch Umkrystallisiren, zerlegt es durch Ammoniak und lässt aus Weingeist krystallisiren. Hesse.

Eigenschaften. Weisse, durchsichtige, luftbeständige Nadeln, die kein Krystallwasser halten. Pelletier u. Caventou. Zwei- und eingliedrig, u, t, i, Fig. 106. Die Krystalle nach der Queraxe in die Länge gezogen. u : u = 109° 51′ 5; t : i vorn = 107° 19′, t : i hinten = 72° 41′; i : u = 100° 5′6; l stark gebogen, m glatt; spaltbar parallel l, weniger vollkommen parallel m. Schabus. u : u = 110° 22′; u : t = 124° 35′; t : i = 108° 30′. Delffs (*Jahrb. pr. Pharm.* 8, 377). u : u = 109°; u : t = 125°; t : i = 110°; i : u = 90° (!). Hahn. Nach Lösche 2- und 1-gliedrig p, m, i, Fig. 53. i : i oben = 119°; i : p = 120½°. — Schmilzt erst, wenn es anfängt sich zu zersetzen, verdampft einem Theil nach unzersetzt, besonders wenn es feucht ist. Pelletier u. Caventou. (*J. Pharm.* 7, 305). Robiquet. Gefälltes oder krystallisirtes Cinchonin zeigt keine Veränderung bei 165°, bei 220° sublimirt es zum Theil, bei 240 bis 250° schmilzt der Rest zur braunen Masse, die beim Erkalten erstarrt. Hesse. Schwabe's Cinchonin schmolz bei 150° zum Oel, das beim Erkalten krystallisch erstarrte, so auch das von Duflos bei 161° ohne Gewichtsverlust, bei fortgesetztem Schmelzen sublimirt ein Theil in blendend weissen Nadeln, wie Benzoesäure. Duflos. An der Luft bildet der Dampf weisse leichte Flocken, Fr. Esenbeck (*Ann. Pharm.* 6, 319), Erdmann, im Wasserstoff- oder

Ammoniakgase werden zolllange, glänzende Säulen erhalten. HLASIWETZ. — Bläut geröthetes Lackmuspapier, schmeckt nach einiger Zeit schwach bitter. PELLETIER u. CAVENTOU. Rechtsdrehend, [α] r = 237°5 in weingeistiger Lösung, schwächer in sauren Lösungen, Ammoniak scheint die ursprüngliche Rotation wiederherzustellen. BOUCHARDAT (*N. Ann. Chim. Phys.* 9, 213). Molecularrotation des Cinchonin's von PELLETIER in Hydriodlösung [α] j = 242°58; des Huanokins von ERDMANN = 242°55, DE VRIJ, beider in salzsaurer Lösung = 237,3. HAHN.

			PELLETIER. u. DUMAS.	LIEBIG. Mittel.	REGNAULT. Mittel.
40 C	240	77,92	76,97	76,36	76,59
2 N	28	9,09	9,02	8,87	9,48
24 H	24	7,79	6,22	7,38	7,72
2 O	16	5,20	7,79	7,39	6,21
$C^{40}N^2H^{24}O^2$	308	100,00	100,00	100,00	100,00

	GERHARDT. (*Rev. scient.* 10, 192.)	LAURENT. Mittel.	HLASIWETZ. Mittel (10).	GÖSSMANN. Mittel.	SCHWABE. Mittel.
C	77,63	77,29	78,02	77,61	77,29
N				8,83	9,09
H	7,99	7,49	7,66	7,73	7,87
O				5,83	5,75
				100,00	100,00

GÖSSMANN untersuchte als Huanokin, SCHWABE als Betacinchonin bezeichnete Krystalle. — Nach PELLETIER u. DUMAS $C^{40}N^2H^{20}O^3$, nach LAURENT $C^{38}N^2H^{22}O^2$, nach LIEBIG $C^{20}NH^{11}O$, die obige Formel wurde von REGNAULT als richtig erwiesen. Sie ist nicht zu halbiren, weder hier noch bei den beiden übrigen Chinaalkaloïden, da sonst die zum Theil bei überschüssiger Säure gebildeten einfach-sauren Salze als halbsaure erscheinen würden, auch das Verhalten der Basen gegen Brom, gegen Jodvinafer, Chloracetyl oder Schwefelsäure die Theilung unthunlich erscheinen lässt. S. LAURENT u. GERHARDT (*Compt. Chim.* 1849, 167).

Zersetzungen. 1. Geschmolzenes Cinchonin bräunt sich bei fortgesetztem *Erhitzen*, DUFLOS, entzündet sich bei verstärkter Hitze und lässt voluminöse, leicht verbrennliche Kohle. MERCK. Ausser dem Sublimat (s. oben) wird auch ein carminrother Anflug erhalten. WIGAND (*N. Br. Arch.* 115, 230).

Erhitzt man Chinarinde im horizontal liegenden Probierrohr anfangs gelinde, dann allmählich zum Glühen, so erscheinen weisse Dämpfe, Wasser, darauf röthlicher Dampf, der sich anfangs als Pulver ansetzt, dann in schön carminrothen Oeltropfen und Streifen verdichtet, endlich wird brauner Theer erhalten. Das carminrothe Oel wird an der Luft braunroth, schmeckt bitter und brennend, es wird aus seiner weingeistigen Lösung durch Wasser als Harz gefällt, hält Essigsäure, flüchtige Basen, neutrales Oel und Brandharz. So verhalten sich nur echte Chinarinden, nicht falsche oder durch Säuren von den Chinabasen befreite, auch wird der rothe Körper nicht beim Erhitzen der Chinabasen für sich, wohl aber bei ihrem Erhitzen mit organischen Säuren erhalten. GRAHE (*Chem. Centr.* 1858, 97). BATKA (*Chem. Centr.* 1859, 865) erhielt das rothe Destillat aus Chinabasen nur bei Gegenwart von Holzfaser, Stärke, Gummi, Dextrin oder Zucker, nicht unter den von GRAHE angegebenen Verhältnissen; WIGAND (*N. Br. Arch.* 115, 230) erhielt es aus reinem Cinchonin, auch aus schwefelsaurem, nicht aus reinem Chinin. S. auch *N. Br. Arch.* 121. 265.

2. Die Lösungen der Cinchoninsalze färben sich im *Sonnenlichte* schon in einigen Stunden dunkelrothbraun, dabei dieselbe Zersetzung wie beim Erhitzen erleidend. PASTEUR. (s. unten.)

3. Mit Salpetersäure verbundenes Cinchonin wird durch den (von 6 Paaren einer BUNSEN'schen Batterie erzeugten) *electrischen Strom* bald zersetzt, wobei sich die Flüssigkeit bräunt, am Kupferpol Sauerstoff, dann auch Kohlensäure und Stickoxyde, am Zinkpol Wasserstoff mit Stickstoff und Ammoniak entwickelt. Nach 24 Stunden hält die dem Kupferpol ausgesetzte Flüssigkeit unverändertes salpetersaures Cinchonin, die am Zinkpol befindliche hat viel in Weingeist und Salpetersäure lösliches Harz ausgeschieden, sie ist tief rothbraun gefärbt, hält Ameisensäure, Ammoniak, Chinolin (VI, 601) und durch Kali fällbares Harz. — Schwefelsaures Cinchonin wird durch den electrischen Strom kaum zersetzt, salzsaures Cinchonin entwickelt Chlor, Sauerstoff und Wasserstoff und lässt Blätter eines Gemenges von salzsaurem Mono- und Bichlorcinchonin auskrystallisiren. v. BABO (*J. pr. Chem.* 72, 73). S. auch HLASIWETZ u. ROCHLEDER (*Wien. Acad. Ber.* 5, 447).

4. Unter dem Einflusse der *salpetrigen Säure* kann Cinchonin 2 At. Sauerstoff aufnehmen, dabei eine dem Chinin isomere Substanz erzeugend. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* 46, 895; *J. pr. Chem.* 74, 76). Conc. Salpetersäure färbt Cinchonin nicht. MERCK. DUFLOS. *Salpetersaures Quecksilberoxydul* färbt Cinchonin (und Chinin) gelb. LASSAIGNE u. LABAILLIF. — 5. Wird durch übermangansaures Kali schwieriger als Chinin (s. d.) angegriffen. CLOËZ u. GUIGNET.

6. Durch Behandeln mit *Bleisuperoxyd*, *Schwefelsäure* und Wasser wird eine dunkelviolette amorphe Masse, E. MARCHAND'S *Cinchonetin* erhalten (*N. J. Pharm.* 4, 27).

Kocht man schwefelsaures Cinchonin mit Wasser und überschüssigem Bleisuperoxyd und tropft verdünnte Schwefelsäure ein, so lange eine filtrirte Probe noch durch Ammoniak gefällt wird, so färbt sich die Flüssigkeit unter lebhafter Kohlensäureentwicklung dunkel. Man sättigt mit Bleiglätte, verdampft das Filtrat zur Trockne, löst wieder, fällt das noch vorhandene Blei durch Hydrothion und dampft ab, wo das Cinchonetin bleibt. Es ist dunkelviolett, in dünnen Schichten mit gelbrother Farbe durchscheinend, bitter. Schmilzt beim Erhitzen, entwickelt weisse, nicht ammoniakalische Nebel, brennt mit russender Flamme und lässt schwer verbrennliche Kohle. Löst sich in Vitriolöl mit rother Farbe, nicht durch Wasser fällbar. Zerfliesst an der Luft, löst sich in Wasser, besser in Weingeist und nicht in Aether. Bleiessig fällt die wässrige Lösung violett. — Es wird durch weitere Einwirkung von Bleisuperoxyd und Schwefelsäure in farblose Producte verwandelt, unter denen Essigsäure zu sein scheint. E. MARCHAND (*J. Chim. méd.* 20, 362).

7. Cinchonin nimmt in Berührung mit verdünnter *Schwefelsäure* und *Zink* 2 At. Wasser auf und wird zu Hydrochinin. SCHÜTZENBERGER. — 8. Durch Auflösen in rauchender *Schwefelsäure* wird Cinchoninschwefelsäure gebildet. SCHÜTZENBERGER. Vitriolöl, auch heisses, färbt Cinchonin nicht. GUY. MERCK. DUFLOS.

9. Die *Cinchoninsalze* schmelzen beim *Erhitzen* meist und zersetzen sich gleich darauf, so das schwefelsaure Salz, welches dabei schön rothes Harz bildet; aber erhitzt man dasselbe Salz nach Zu-

satz von Wasser und Schwefelsäure auf 120 — 130° (oder erhitzt man solche Salze, deren Schmelzpunkt unter der Zersetzungstemperatur liegt), so wird Cinchonicin gebildet. PASTEUR.

Als Cinchonin behufs Darstellung von schwefelsaurem Salz mit zu viel Vitriolöl zu stark erhitzt wurde, schoss nur ein Theil in Krystallen an, der Rest blieb als braune Mutterlauge zurück, aus welcher Alkalien dunkelbraune stark bittere, terpenthinartige Masse fällten. Durch wiederholtes Lösen und Fällen zuletzt mit Ammoniak konnte eine schwarze Substanz entfernt und die Base als fast weisser zusammenklebender Niederschlag erhalten werden, noch weiter durch Kohle zu reinigen. Der so erhaltene Körper ist zähe, dem Chinoïdin gleichend, unlöslich in Wasser, löslich in jeder Menge Weingeist, nicht in absolutem Aether. Er neutralisirt die Säuren vollständig und wird durch kohlensaure Alkalien aus den sauren Lösungen wieder gefällt. Das salzsaure Salz bildet mit unterschwefligsaurem Natron zusammengebracht ein dunkelrothbraunes Oel, keine Krystalle, es bildet ein hellbraungelbes, lockeres, krystallisches Platinsalz mit 23,5 bis 25 Proc. Platin. WINCKLER (*Repert.* 98, 381; *Jahrb. pr. Pharm.* 15, 281).

10. Cinchonin färbt sich im *Joddampfe* schmutziggelb. DONNÉ. Reibt man 1 Th. Jod mit 2 Th. Cinchonin zusammen, übergiesst mit Weingeist von 36° und lässt freiwillig verdunsten, so scheidet sich anfangs Jodcinchonin, dann Hydriod-Cinchonin in pilzförmigen Krystallen ab. Werden letztere durch heisses Wasser entfernt, so bleibt *Jodcinchonin* als dunkelsafrangelbe, zerreibliche, schwach bittere Masse, die bei 25° erweicht, bei 80° schmilzt. Sie hält 28,87 Proc. Jod, 71,13 Cinchonin (Gleiche Atome = 70,81 Cinchonin, 29,19 Jod), löst sich sehr wenig in kochendem Wasser, aber in Weingeist und Aether, und wird durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Säuren und Alkalien zersetzt. — Vermischt man die Lösungen von Hydriod- und von jodsaurem Cinchonin, so scheidet sich besonders bei Concentration und sogleich bei Zusatz von Säure Jodcinchonin, im letzteren Falle neben freiem Jod ab. PELLETIER. (*Ann. Chim. Phys.* 63, 181; *Ann. Pharm.* 22, 125.) S. auch THOMSON (*N. J. Pharm.* 8, 275) — Aus salzsaurem Cinchonin fällt Jodtinctur dichten braunen Niederschlag, v. PLANTA, der beim Stehen krystallisch wird. SELIGSOHN. Der aus schwefelsaurem Cinchonin durch Zweifach-Jodkalium gefällte Niederschlag wird durch unterschwefligsaures Natron unter Bildung von Hydriod und Cinchonin zersetzt, und erfordert zu dieser Zersetzung in der ersten Stunde nach seiner Entstehung ebensoviel unterschwefligsaures Natron, wie das in ihm enthaltene Jod für sich gebrauchen würde. WAGNER (*Dingl.* 161, 40). — Mit wässriger *Ueberjodsäure* zersetzt sich Cinchonin unter Freiwerden von Jod. BÖDEKER. — Aus *Cinchonin*, *Schwefelsäure* und *Jod* wird schwefelsaures Jodcinchonin erhalten. HERAPATH. (S. unten.)

11. Cinchonin färbt sich im *Bromdampfe* orangegelb. DONNÉ. Feuchtes Brom bildet mit 2-fach-salzsaurem Cinchonin Einfach-, Anderthalb-, beim Erwärmen und überschüssigem Brom Zweifach-Bromcinchonin. LAURENT. STRECKER erhielt nur das letztere Product. — 12. Aus warmem und conc. wässrigen salzsauren Cinchonin fällt *Chlorgas* salzsaures Bichlorcinchonin. LAURENT. In Wasser vertheiltes reines oder schwefelsaures Cinchonin wird beim Einleiten von Chlorgas weniger als Chinin angegriffen, aus der weniger tiefrothen und auch bei Ueberschuss von Chlor nicht grünen Flüssigkeit scheiden sich Flocken, deren weingeistige Lösung bei freiwilligem Verdunsten ziegelrothe Masse lässt. PELLETIER. (*J. Pharm.* 24, 163). Löst sich in Chlorwasser ohne besondere Erscheinung, LEERS, auch bei 10 Minuten fortgesetztem Einleiten von Chlorgas bleibt die

Lösung von 1 Th. Cinchonin in 400 Th. schwefelsaurem Wasser farblos und klar. LEPAGE. Ammoniak fällt die Lösung in Chlorwasser weiss, LEERS, verdünnte Säuren färben dann gelbroth, nach 12 Stunden ist ein brauner Niederschlag gebildet. ANDRÉ (*J. Pharm.* 22, 134).

12. Trägt man Cinchonin in schmelzendes *Kalihydrat* und erhitzt stärker, so bräunt sich die Masse, bläht sich durch Entwicklung von Wasserstoff auf und lässt Wasser und Chinolin übergehen; dabei verschwindet das gebräunte Alkaloïd nur theilweis, das Kali ist zum Theil in kohlensaures Salz verwandelt. GERHARDT (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 251). Es tritt kein Ammoniak, oder nur eine Spur auf. GERHARDT. Das Destillat hält Pyrrhol (VII, 476), Pyridin, Picolin, Lutidin (VI, 262), Collidin (VI, 510), Chinolin (VI, 600) und Lepidin (VII, 98), letzteres in grosser Menge, auch Dispolin, $C^{22}NH^{11}$, und 2 unbenannte Basen $C^{26}NH^{15}$ und $C^{28}NH^{17}$. Gr. WILLIAMS. Dieses Verhalten benutzt STENHOUSE (*Ann. Pharm.* 54, 101) zur Entdeckung des Cinchonins und Chinins in Rinden. — Bei Anwendung von Natronhydrat wird kein Cyannatrium gebildet. ROCHLEDER (*Ann. Pharm.* 63, 201).

13. Erhitzt man Cinchonin im zugeschmolzenen Rohr mit Weingeist auf 200°, so schwärzt es sich, entwickelt kein Gas, aber bildet kleine Mengen Aether. REYNOSO (*Compt. rend.* 42, 686). — 14. *Jodformafer* vereinigt sich mit Cinchonin zu Hydriod-Formecinchonin, STAHLSCHMIDT, *Chloracetyl* und *Chlorbenzoyl* bilden salzsaures Acet- und Benzoylcinchonin. SCHÜTZENBERGER. — 15. Erhitzt man Cinchonin mit Chlorquecksilber, Jodquecksilber, Tartersäure, Oxalsäure, Phosphorsäure, mit Chlorkohlenstoff, C^2Cl^4, mit Jodvinafer oder Jodmylafer, so werden rothe oder violettrothe, in Weingeist, Holzgeist und Aether lösliche Farbstoffe erzeugt, welche verdünnte Säuren nicht verändern. KÖCHLIN (*Chim. appliquée* 3, 380; *Lieb. Kopp* 1861, 951). — 16. Cinchonin wird im Organismus zersetzt, da es sich nach dem Einnehmen von 10 Gran des salzsauren Salzes nicht im Harn findet. SELIGSOHN.

Nach HLASIWETZ lassen Chlor, Braunstein und Schwefelsäure, Uebermangansäure, Salpetersäure, Chlorsphosphor, kochende saure Platinlösung, sowie Emulsin Cinchonin entweder unverändert oder bilden Harze, aus deren Lösung Ammoniak wieder Cinchonin fällt.

Verbindungen. Löst sich bei 10° in 3810, bei 20° in 3670 Th. *Wasser.* HESSE. Löst sich in 2500 Th. kochendem Wasser, beim Erkalten wird die Auflösung opalisirend, PELLETIER u. CAVENTOU, RIEGEL (*N. Br. Arch.* 70, 179), und scheidet nur Spuren Cinchonin aus. HESSE. Die erkaltete Lösung zeigt keine Reactionen, ausser einer weissen Trübung mit Gallustinctur. DUFLOS.

Verbindet sich leicht mit *Phosphor* und bildet mit *Schwefel* eine graue spröde Masse, welche durch Schwefelsäure unter Entwicklung von Hydrothion zerlegt wird.

Löst sich sehr viel schwieriger als eine der anderen Chinabasen in wässrigem *Ammoniak.* Es gelingt nicht den in der kalt gesättigten Sulphatlösung durch Ammoniak erzeugten Niederschlag durch überschüssiges Ammoniak in Lösung zu bringen. KERNER (*Anal. Zeitschr.* 1, 165). — Löst sich nicht in wässrigen *Alkalien.*

Mit Säuren. Cinchonin neutralisirt selbst die stärksten Mineralsäuren, so dass die Verbindung Lackmus nicht röthet, *einfach-* und *zweifach-saure*, meist krystallisirbare Salze bildend. Einfach-saure Salze werden nur dann erhalten, wenn man überschüssiges Cinchonin anwendet und erst dann filtrirt, wenn die Lösung schwach alkalisch reagirt. De Vrij. Die Salze schmecken stark und anhaltend bitter. Reine, einfach- und zweifach-kohlensaure Alkalien, Magnesia, reines und kohlensaures Ammoniak fällen aus ihnen das Cinchonin als dichten weissen pulvrigen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht erheblich löst. Pelletier u. Caventou. v. Planta. Der Niederschlag wird nach einigem Stehen krumig. Schwabe. Hesse. Die mit Weinsäure versetzte Lösung wird durch 2fach-kohlensaures Natron erst beim Erhitzen unter Entweichen von Kohlensäure gefällt. Hesse. Nach Riegel (*Jahrb. pr. Pharm.* 25, 340) verhindert Weinsäure die Fällung auch dann nicht, wenn man das Salz in 300 oder mehr Theilen Wasser löste. Fünffach-Schwefelkalium fällt aus den heissen Cinchoninsalzlösungen ein weisses pulvriges Gemenge von Cinchonin und Schwefel. Palm (*Russ. Pharm. Zeitschr.* 1863, 342; *Bötty. Notizblatt* 19, 112). — Die mit überschüssiger Säure versetzten Salze schillern nicht. Raupp (*Repert.* 33, 466). Sie setzen im Kreise der Volta'schen Säule am negativen Pole Cinchonin ab. Stratingh.

Bestimmung des Cinchonins in den Salzen. Man erwärmt das feinzerriebene Salz mit überschüssigem Ammoniak, verdampft bei ½ Gramm Salz auf 6 Cubicc., lässt nach Zusatz von etwas Ammoniak einige Stunden stehen und wäscht mit ammoniakalischem Cinchoninwasser aus. Hesse.

Kohlensaures Cinchonin. — Aus löslichen Cinchoninsalzen durch kohlensaures Kali gefälltes Cinchonin hält etwas kohlensaures Kali zurück, aber ist frei von kohlensaurem Cinchonin. Langlois. (*Ann. Pharm.* 32, 126). Frisch gefälltes und in Wasser vertheiltes Cinchonin löst sich beim Einleiten von Kohlensäure schwieriger als Chinin und krystallisirt beim Stehen an der Luft frei von Kohlensäure. Langlois (*N. Ann. Chim. Phys.* 41, 89).

Phosphorsaures Cinchonin. — Phosphorsaures Natron fällt aus salzsaurem Cinchonin dichten körnig-krystallischen Niederschlag, der sich beim Stehen in Nadeln verwandelt. v. Planta. — Aus der Lösung von Cinchonin in verdünnter Phosphorsäure scheiden sich bei freiwilligem Verdunsten gut ausgebildete Krystalle, die leicht verwittern und sich reichlicher in Weingeist als in Wasser lösen. Schwabe. — Aus Phosphorsäure und überschüssigem Cinchonin werden concentrisch geordnete Säulen erhalten, sehr leicht löslich in Wasser. Hesse.

			Hesse.
$2C^{40}N^2H^{24}O^2$	616	66,23	66,68
24HO	216	23,22	22,95
$PO^5,3HO$	98	10,55	
$2C^{40}N^2H^{24}O^2,3HO,PO^5 + 24Aq.$	930	100,00	

Unterschwefligsaures Cinchonin. — Bildet sich in einer Mischung von Cinchonin, Weingeist und Hydrothion-Ammoniak beim

Stehen an der Luft. How. — Aus mässig conc. wässrigem salzsauren Cinchonin fällt unterschwefligsaures Natron fast sogleich kleine vierseitige Säulen. WINCKLER (*Jahrb. pr. Pharm.* 15, 286). Grosse, farblose, durchsichtige, 4-seitige Säulen. How. Weisse rhombische Säulen, HESSE, die bei 100° 2,31 Proc. (1 At. = 2,41 Proc.), How, bei 110° 4,67 Proc. = 2 At. Wasser verlieren. HESSE. Neutral. Löst sich in 157 Th. Wasser von 16°, HESSE, in 205 Th. kaltem, leicht in heissem Wasser. H. HOW (*N. Edinb. Phil. J. new. Ser.* 1, 47; *Pharm. Centr.* 1858, 94).

	Lufttrocken.		HESSE.
$C^{40}N^2H^{24}O^2$	308	80,42	80,69
S^2O^2,HO	57	14,88	
2Aq.	18	4,70	4,67
$C^{40}N^2H^{24}O^2,HO,S^2O^2 + 2Aq.$	383	100,00	

	Bei 100°.		How.
40 C	240	65,75	64,96
2 N	28	7,67	
25 H	25	6,85	7,05
5 O	40	10,96	
2 S	32	8,77	8,91
$C^{40}N^2H^{24}O^2,HO,S^2O^2$	365	100,00	

Unterschwefelsaures Cinchonin verhält sich wie das Chininsalz. HEEREN.

Schwefelsaures Cinchonin. — A. *Einfach.* — Wird aus Schwefelsäure und überschüssigem Cinchonin in durchsichtigen harten Krystallen erhalten. Glasglänzende, 2- und 1-gliedrige Säulen. DELFFS. SCHABUS. Fig. 91. u : u' = 96°30'; u : i = etwa 91°23'. Spaltbar parallel u und u'. Flächen i gekrümmt und wenig spiegelnd. DELFFS (*Jahrb. pr. Pharm.* 8, 377). t, z, u, i, Fig. 107, z vorwaltend über u, i : t (= u : u von DELFFS) = 96°43'5" (= 97°, BAUP); i zu hinterem t = 83°16'5"; t : z = 112°37'; i : u (= u : i von DELFFS) = 90°33'; i : z = 92°35'. Die den Spaltungsebenen parallelen Flächen zeigen starken Perlglanz. Halbdurchsichtig, weiss, von Steinsalzhärte. SCHABUS (*Bestimm.* 74). Nach PELLETIER und CAVENTOU rectanguläre, nach LÖSCHE vierseitige, höchst wahrscheinlich rectanguläre Säulen des 2-gliedrigen Systems. t, m, Fig. 73, oben zugeschärft durch y. y : y oben = 136°; y : m = 112°, LÖSCHE; beide Winkel sind offenbar gleich z : z und t : z von SCHABUS.

Das auf 100° erhitzte Salz wird beim Reiben electrisch und mit blassgrünem Lichte leuchtend; doch schwächer als das Chininsalz. STRATINGH, PELLETIER, DUMAS. Die Krystalle verlieren bei 100° ihr Krystallwasser, sie schmelzen etwas über 100° wie Wachs, zersetzen sich bei höherer Temperatur unter schöner Röthung und verbrennen mit fast thierisch-brenzlichem Geruch. PELLETIER u. CAVENTOU (*J. Pharm.* 7, 305). ROBIQUET. STRATINGH. Neutral. Sehr bitter.

Bildet mit Wasser leicht übersättigte Lösungen, während es schwierig gelingt, kaltes Wasser durch Schütteln vollständig zu sättigen. HESSE. Löst sich in 54 Th. kaltem Wasser, BAUP, bei 15°, KERNER, bei 18 3/4°, ABL. Löst sich in 65,5 Th. Wasser von

13°, HESSE, in 75 Th. von 18°, und in 14 Th. heissem Wasser. SCHWABE. — Löst sich in 5,8 Th. Weingeist von 80 Proc. bei 11°, HESSE, in 6,5 Th. von 0,85 spec. Gew. bei 13°, BAUP, in 13,6 kaltem, 1,5 kochendem Weingeist von 80 Proc. SCHWABE. Löst sich in 33⅓ Th. Chloroform bei 17,5°. SCHLIMPERT (*N. Br. Arch.* 100, 152). Löst sich nicht in Aether.

Lufttrocken.			BAUP.	REGNAULT.	SCHWABE.	HESSE. Blättchen.	HESSE. Krystalle.
$C^{40}N^2H^{24}O^2$	308	82,14				82,20	
SO^3	40	10,66	10,91		10,67	10,81	10,86
HO	9	2,40					
2Aq	18	4,80	4,67	4,98	4,66	4,78	4,64
	375	100,00					

Das trockne Salz hält 11,52 Proc. Schwefelsäure (Rechn. = 11,20 Proc.), PELLETIER u. CAVENTOU, 66,20 Proc. C und 7,33 H. REGNAULT (Rechn. = 67,22 Proc. C, 7,00 H).

B. *Zweifach.* — Man dampft A. mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Salzhaut ab und reinigt durch Umkrystallisiren. Wasserhelle rhombische Octaëder, oft an den Ecken abgestumpft, sehr leicht längs der Hauptaxe spaltbar. BAUP. Diclinisch? Rechtwinklich, 4-seitige Säulen a, b mit einer schief auf ∓ u aufgesetzten Endfläche c. a : c = 83°50′; b : c = 95°50′. BROOKE (*Ann. of Phil.* 22, 375). — Verwittert nur an warmer trockner Luft ein wenig, in der Hitze schneller als A. Löst sich bei 14° in 0,46 Th. Wasser, in 90 Th. Weingeist von 0,85 spec. Gew., und in 100 Th. absolutem Weingeist, nicht in Aether. BAUP.

			BAUP.
$C^{40}N^2H^{24}O^2$	308	64,42	
$2SO^3$	80	16,73	17,24
2HO	18	3,76	
8Aq.	72	15,09	15,52
$C^{40}N^2H^{24}O^2,2(HO,SO^3) + 8Aq.$	478	100,00	

Jodsaures Cinchonin. — Jodsäure fällt salzsaures Cinchonin nicht. v. PLANTA. — Aus wässriger Jodsäure und Cinchonin. Sehr feine weisse Nadeln, die bei 120° heftig verpuffen. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 45, 274). REGNAULT. Löst sich sehr leicht in Wasser, nicht in Weingeist. PELLETIER. Aus der mässig conc. Lösung (sowie aus chlorsaurem Cinchonin) fällt wässrige Jodsäure saures Salz. SERULLAS.

	Bei 105°.		REGNAULT.
40 C	240	49,58	48,69
2 N	28	5,78	
25 H	25	5,16	5,20
8 O	64	13,24	
J	127	26,24	
$C^{40}N^2H^{24}O^2,HO,JO^5$	484	100,00	

Hält 56,80 Cinchonin, 35,07 Proc. Jodsäure. SERULLAS. Hier passt keine Formel. Kr.

Ueberjodsaures Cinchonin. — Cinchonin neutralisirt wässrige Ueberjodsäure nur theilweis, beim Verdunsten im Vacuum scheidet

die Lösung Harz aus, in welchem sich dann Krystalle bilden. Diese zerlegen sich bald unter Bildung von Jodsäure. — Giesst man weingeistige Ueberjodsäure in weingeistiges Cinchonin, so lässt die neutrale Flüssigkeit bei vorsichtigem Verdunsten kurze Säulen, die an der Luft gelb werden, und dann Jodsäure, endlich Hydriod halten. Langlois (*N. Ann. Chim. Phys.* 34, 257; *Ann. Pharm.* 83, 153).

Hydriod-Cinchonin. — Aus salzsaurem Cinchonin fällt Jodkalium weisses Pulver, das beim Stehen krystallisch wird. v. Planta. Scheidet sich beim Erkalten der schwach erwärmten Lösung theils als blassgelbes, bald krystallisch erstarrendes Oel, theils in zarten weissen Krystallen von gleichem Wassergehalt. Hesse. Lange, dicke, farblose Säulen. Herapath. Schmeckt zuerst wenig, dann bitter und metallisch. Löst sich weniger als das salzsaure Salz, Regnault, in kaltem Wasser, schiesst aus heissem in perlglänzenden Nadeln an. Pelletier. — Verliert bei 140° 4,34 Proc. Wasser und hält dann 30,68 Proc. Jod (Rechn. = 29,13 Proc. J.). Regnault. Aus schwefelsaurem (Beta-) Cinchonin und Jodbarium erhielt Schwabe schiefwinklige Krystalle nur 1 At. Wasser haltend, leicht löslich in Wasser und Weingeist.

			Hesse.
$C^{40}N^2H^{24}O^2$	308	67,87	
HJ	128	28,19	28,43
2 Aq.	18	3,94	4,05
$C^{40}N^2H^{24}O^2,HJ+2Aq.$	454	100,00	

Chlorsaures Cinchonin. — Sehr weisse lockere Schuppen und Prismen, weniger schmelzbar als das Chininsalz und leicht zersetzbar. Serullas (*Ann. Chim. Phys.* 45, 278).

			Serullas.
$C^{40}N^2H^{24}O^2$	308	76,71	76,00
ClO^5	75,5	18,80	18,40
2HO	18	4,49	
$C^{40}N^2H^{24}O^2,HO,ClO^5+Aq.$	401,5	100,00	

Ueberchlorsaures Cinchonin. — Durch Fällen von überchlorsaurem Baryt mit schwefelsaurem Cinchonin und Verdunsten des Filtrats. — Grosse, luftbeständige, stark glänzende Säulen. Bödeker. — Rhombische Säulen p mit grader Abstumpfung der scharfen Seitenkanten b und einer auf die stumpfe Prismenkante aufgesetzten schiefen und gegen die beiden Prismenflächen ungleich geneigten Endfläche c. Am entgegengesetzten Ende fehlt die Parallele derselben, statt deren eine Fläche auftritt, die sich zu jener wie rechts zu links verhält. p : p' = 125°46' und 54°14'; p : b = 117°7'; p : c = 123°46'; p' : c = 122°37'; b : c = 91°6'. Spaltbar parallel b. Dauber. (*Ann. Pharm.* 71, 66). Zeigt schönen Dichroïsmus von blau und gelb, auch in saurer, stark verdünnter Lösung. — Schmilzt bei 160°, verliert Krystallwasser, 3,57 Proc. der bei 30° getrockneten Krystalle betragend, verpufft bei stärkerem Erhitzen mit starker Flamme. — Löst sich leicht in Wasser und Weingeist. Bödeker. (*Ann. Pharm.* 71, 59).

	Krystalle.		Böhringer.
$C^{40}N^2H^{24}O^2,2HO$	326	61,86	60,51
$2ClO^7$	183	34,72	35,41
2HO	18	3,42	3,57
$C^{40}N^2H^{24}O^2,2ClHO^8 + 2Aq.$	527	100,00	99,49

Salzsaures Cinchonin. — A. *Einfach.* — Aus Salzsäure und überschüssigem Cinchonin. Unter 100° schmelzbare Nadeln. Pelletier u. Caventou. Zweigliedrig; t und m, Fig. 78, bilden eine quadratische Säule, oben und unten durch l zugeschärft. l : l oben = 126°, l : t = 116³/₄°. Löschke. Dieselbe Form fand auch Hesse. Behält an der Luft seinen Glanz, verwittert leicht im Exsiccator, verliert das Wasser bei 100° und schmilzt erst über 130°. Spec. Gew. = 1,2342. Hesse. Rechtsdrehend, [α] r = 139°5. Bouchardat. — Das (vierfach gewässerte) Salz löst sich in 24 Th. Wasser von 10°, Hesse, von 18³/₄°, Abl, in 22 Th. kaltem, 3,2 Theile heissem Wasser. Schwabe. Es löst sich in 1,3 Th. Weingeist von 0,85 spec. Gew. bei 16°, Hesse, in 1 Th. kaltem, ¹/₂ Th. kochendem Weingeist. Schwabe. Löst sich in 550 Th. Aether, Schwabe, in 273 Th. Aether von 0,7305 bei 15°. Hesse.

Krystalle.		Schw.	Hesse.		Getrocknet.			Hesse.
$C^{40}N^2H^{24}O^2$	308	80,94			$C^{40}N^2H^{24}O^2$	308	89,46	89,40
HCl	36,5	9,59	9,83	9,67	HCl	36,5	10,54	10,60
4Aq.	36	9,46	9,49	9,47				
$C^{40}N^2H^{24}O^2,HCl+4Aq.$	380,5	100,00			$C^{40}N^2H^{24}O^2,HCl$	344,5	100,00	100,00

B. *Zweifach.* — 100 Th. Cinchonin nehmen 22,7 Th. Salzsäure auf, Liebig; sie halten beim Ueberleiten von Salzsäuregas, dann von trockner Luft von 165° 22,6 Th. Salzsäure zurück (2 At. = 23,6 Th.); aus der Lösung in Wasser wird ein sehr saures Gummi erhalten. Regnault. Verdunstet man Cinchonin mit überschüssiger Salzsäure, löst den Rückstand in schwachem Weingeist und lässt freiwillig verdunsten, so werden schöne Tafeln von saurer Reaction erhalten, leicht löslich in Wasser, weniger in Weingeist. Zweigliedrig. Grade rhombische Säule u, u mit der Grundfläche p, die scharfen Seitenkanten ersetzt durch i, Fig. 80, durch Vorwalten von p tafelartig. u : u = 101°; p : i = 137 bis 138°. Laurent. Hierher gehören auch wohl Hahn's Krystalle: Rhombische Säulen y, Fig. 58, deren stumpfe Seitenkante grade abgestumpft durch p, rechtwinklich auf diese die Basis t. y : y = 80°; y : p = 165°. Hahn. Also das Laurent'sche Salz mit 3 Mal längerer Makrodiagonale. Gothe.

	Krystalle.		Laurent.	Gössmann.
40 C	240	62,99	62,00	
2 N	28	7,34		
26 H	26	6,82	6,66	
2 O	16	4,20		
2 Cl	71	18,65	19,35	19,9
$C^{40}N^2H^{24}O^2,2HCl$	381	100,00		

Flusssaures Cinchonin. — Aus Cinchonin und überschüssiger Flusssäure oder Kieselflusssäure wird beim Verdunsten sehr saurer Firniss erhalten. Serullas (*Ann. Chim. Phys.* 45, 282). Cinchonin löst sich reichlich in

verdünnter Flusssäure, aus der durch Verdunsten concentrirten Lösung werden farblose grade rhombische Säulen mit 4-seitigen Pyramiden erhalten. Krystallisirt sehr schön aus schwachem Weingeist, die Lösung in stärkerem Weingeist liefert erst bei fast völligem Verdunsten Nadeln und zähen Syrup. — Die Krystalle verlieren bei 100° 2,81 Proc. Wasser (1 At. = 2,52 Proc. HO), werden milchweiss, bei weiterem Erhitzen purpurroth, geben ein rothes Sublimat und Flusssäure aus und verkohlen. ELDERHORST (*Ann. Pharm.* 74, 80).

Bei 100°.			ELDERHORST.
$C^{40}N^2H^{24}O^2$	308	88,51	87,52
2HF	40	11,49	
$C^{40}N^2H^{24}O^2$,2HF	348	100,00	

Salpetersaures Cinchonin. — Die durch doppelte Affinität oder durch Neutralisiren von sehr verdünnter Salpetersäure mit Cinchonin erhaltene Lösung scheidet bei freiwilligem oder Verdunsten in der Wärme anfangs Oeltropfen ab, die beim Erkalten wachsartig und bei längerem Stehen unter Wasser zu Krystallen werden. — Grosse, oft zolllange, monokline Zwillingskrystalle. HESSE. Nach PELLETIER u. CAVENTOU schiefe rectanguläre Säulen, nach 2 Seitenflächen leicht spaltbar und auf diesen perlglänzend; nach LÖSCHE flache schiefwinklich-prismatische Säulen, an den Enden durch 2 unter sehr stumpfen Winkeln zu einandergeneigte Flächen zugeschärft. — Rechtsdrehend, [α] r = 172°48. BOUCHARDAT. — Luftbeständig, SCHWABE, verliert bei 105° im Mittel 2,57 Proc. = 1 At. Wasser (Rechn. = 2,37 Proc. HO). Das wasserhaltige Salz löst sich in 26,4 Th. Wasser von 12°, reichlich in Wasser von 40°, diese Lösung zum Kochen erhitzt scheidet es beim Erkalten als Oel ab. HESSE.

Ueberschüssiger *Fluorkieselalkohol* (VII, 862) fällt Cinchonin nicht, KNOP; *Phosphormolybdänsäure* (VI, 520) fällt es weissgelb, SONNENSCHEIN; *Phosphorantimonsäure* (VII, 216) fällt bei 1000-facher Verdünnung bläulich-weisse Flocken. SCHULZE.

Chromsaures Cinchonin. — Durch doppelte Zersetzung wird in neutraler oder saurer Lösung zweifach-saures Salz erhalten. ANDRE. Warmes wässriges salzsaures Cinchonin trübt sich beim Eintropfen von 2-fach-chromsaurem Kali und setzt dann kleine ochergelbe Säulen, HESSE, orangegelbe Nadeln, ANDRÉ, bei zu hoher Temperatur oder zu raschem Zusatz von chromsaurem Kali Harz ab, das nicht krystallisch wird. HESSE. Aehnliches bemerkte ELDERHORST (*Ann. Pharm.* 74, 80). Der anfangs amorphe Niederschlag wird beim Stehen krystallisch. SELIGSOHN. Wird im feuchten Zustande am Lichte zersetzt, nicht nach dem Trocknen. HESSE. Zersetzt sich bei 60°, ANDRÉ, verkohlt bei 100° und verglimmt dann bei Luftzutritt. HESSE. Löst sich in 80 Th. kochendem Wasser. ANDRÉ (*N. J. Pharm.* 41, 341; *Krit. Zeitschr.* 5, 650).

Ueber Vitriolöl.			Hesse.
$C^{40}N^2H^{24}O^2$	308	73,86	74,00
$2CrO^3$	100	23,98	24,05
HO	9	2,16	
$C^{40}N^2H^{24}O^2,HO,2CrO^3$	417	100,00	

Arsensaures Cinchonin. — *Halb.* — Aus salzsaurem Cinchonin und arsensaurem Kali. Lange weisse Säulen, sehr leicht löslich in Wasser. Verliert das Wasser bei 100°. Hesse.

			Hesse.
$2C^{40}N^2H^{24}O^2$	616	63,24	
$AsO^5,3HO$	142	14,59	
24Aq.	216	22,17	21,71
$2C^{40}N^2H^{24}O^2,3HO,AsO^5 + 24Aq.$	974	100,00	

Chlorcadmium-salzsaures Cinchonin. — $C^{40}N^2H^{24}O^2,HCl,CdCl + Aq.$ Durch Vermischen von salzsaurem Cinchonin und Chlorcadmium wird eine steife Masse erhalten, die sich in grosse Krystalle verwandelt. Galletly (*Pharm. Centr.* 1856, 697; *N. Edinb. Phil. J.* 4, 94).

Einfach-Chlorzinn und salzsaures Cinchonin. — Aus mit Salzsäure versetztem Einfach-Chlorzinn fällt salzsaures Cinchonin blassgelbes Oel, welches später erstarrt; aus der überstehenden Flüssigkeit scheiden sich schwere blassgelbe Säulen, unter 100° zum gelblichen Oele schmelzend, dass zur spröden Masse erstarrt. Hält nach dem Trocknen bei 100° 27,65 Proc. Cl, wegen der anhängenden Salzsäure etwas mehr als der Formel $C^{40}N^2H^{24}O^2,2HCl,2SnCl$ (Rechn. 24,93 Cl) entspricht. Lässt sich nicht umkrystallisiren. Hesse.

Aus der mit *schwefelsaurem Eisenoxyd* vermischten Lösung des schwefelsauren Cinchonins wird kein Doppelsalz erhalten. Will (*Ann. Pharm.* 42, 111).

Jodquecksilber-Hydriod-Cinchonin. — Jodquecksilberkalium fällt aus Hydriod-Cinchonin, essigsaurem oder salzsaurem Cinchonin weissen Niederschlag, der mit Salzsäure ohne sich zu lösen zusammenballt. v. Planta. Delffs. Der Niederschlag wird beim Trocknen schwefelgelb, ist amorph, von schwachem Geschmack, er schmilzt in der Hitze, entwickelt Jod und zersetzt sich. Fast unlöslich in Wasser und Weingeist. Caillot (*Ann. Chim. Phys.* 42, 265).

			Caillot.
$C^{40}N^2H^{24}O^2$	308	30,25	
2HJ	256	25,16	
2 HgJ	454	44,59	42,67
$C^{40}N^2H^{24}O^2,2HJ + 2HgJ$	1018	100,00	

Aus Cinchonin (salzsaurem? Kr.), Chlorquecksilber und Jodkalium oder Bromkalium werden Doppelsalze erhalten, denen des Morphins (VII, 1343) entsprechend, fast unlöslich in kaltem und kochendem Wasser, in kochendem Weingeist fast nach jedem Verhältniss löslich. Groves.

Chlorquecksilber-Hydriod-Cinchonin? — Fügt man Sublimatlösung zu Hydriod-Cinchonin, so entsteht ein weisser, unkrystallisirbarer Niederschlag, der nach Sublimat und Cinchonin schmeckt, mit Essigsäure rothes Jodquecksilber ausscheidet und eine 34,91 Proc. HgCl entsprechende Menge Quecksilber enthält. CAILLOT. (*Ann. Chim. Phys.* 42, 268). Wohl entweder die Jodverbindung oder ein Gemenge der Jod- und Chlorverbindung. GMELIN.

Chlorquecksilber-salzsaures Cinchonin. — Bereits von CAILLOT (*Ann. Chim. Phys.* 42, 263) erhalten. Aus salzsaurem Cinchonin fällt Chlorquecksilber weisses Pulver, leicht löslich in Salzsäure, schwierig in Salmiak. v. PLANTA. Man vermischt die mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Cinchonin in starkem Weingeist unter Umrühren mit gleichviel weingeistigem Sublimat, wo das Gemenge schnell zum Krystallbrei erstarrt. Dieser ist durch Waschen mit Wasser, Weingeist und Aetherweingeist zu reinigen. Verändert sich nicht bei 100°. — Löst sich erst beim Erhitzen mit Wasser oder schwachem Weingeist, reichlich in starker Salzsäure. HINTERBERGER (*Ann. Pharm.* 77, 202). SCHWABE erhielt das Salz als weisse Harzmasse.

	Im Wasserbade.		HINTERBERGER.
40 C	240	36,82	36,50
2 N	28	4,29	
26 H	26	3,98	3,83
2 O	16	2,46	
2 Hg	200	30,67	31,48
4 Cl	142	21,78	21,67
$C^{40}N^2H^{24}O^2,2HCl + 2HgCl$	652	100,00	

Hält 29,31 Proc. Hg. CAILLOT. — Nach HINTERBERGER $C^{38}N^2H^{22}O^2,2HCl. + 2HgCl$. Später hält HINTERBERGER das Salz für unrein, HLASIWETZ' Cinchotin haltend. Nur käufliches Cinchonin erstarre in weingeistiger Lösung mit Chlorquecksilber zum Krystallnadelbrei, aber der durch Umkrystallisiren des Cinchonins gewonnene erste Anschuss liefere selbst nach 24 Stunden kein Doppelsalz, welches erst durch Wasser als weisser, in der Kälte krystallisch werdender Niederschlag gefällt werde. HINTERBERGER (*Wien. Acad. Ber.* 7, 432; *Ann. Pharm.* 82, 318).

Chlorplatin-salzsaures Cinchonin. — Aus weingeistigem salzsauren Cinchonin fällt Zweifach-Chlorplatin krystallischen, anfangs fast weissen oder lichtgelben Niederschlag. Löst man denselben durch langes Kochen mit Wasser, so fällt anfangs weissliches Pulver nieder, nach längerem Stehen werden schöne dunkelorangegelbe Krystalle erhalten. HLASIWETZ. Blasscitrongelber Niederschlag, aus überschüssigem Chlorplatin in ausgebildeten gelben Krystallen anschiessend. ERDMANN. Zweigliedrig. y, p, t aus Fig. 53, die mikroskopischen Krystalle säulenförmig; y : y (über m) = 119°. LÖSCHE. y und p, Fig. 53, mit dem Octaeder *a*. y : y = 75°; p : y = 120° (?), Kante *a a* : *a' a'* (Fig. 43) = 123°. HAHN. — Verliert bei 180 bis 200° 2,8 Proc. Wasser. LAURENT. Löst sich in 500 Th. heissem Wasser, zur Hälfte beim Erkalten krystallisirend, DUFLOS, nicht in Weingeist und Aether.

			Duflos.				Hlasiw.
				40 C	240	33,31	33,1
				2 N	28	3,89	
$C^{40}N^{2}H^{24}O^{2}$	308	42,75	43,43	26 H	26	3,61	3,6
2 H	2	0,28		2 O	16	2,22	
6 Cl	213	29,57	29,20	6 Cl	213	29,57	
2 Pt	197,4	27,40	26,80	2 Pt	197,4	27,40	27,36
$C^{40}N^{2}H^{24}O^{2},2HCl,2PtCl^{2}$	720,4	100,00			720,4	100,00	

Hält bei 100° 27,25 Proc. Platin, Laurent, 27,8 Proc., Gössmann, 27,5 Proc., Schwabe.

Aus salzsaurem Cinchonin fällt *Chloriridnatrium* blassgelben, in Salzsäure löslichen Niederschlag. v. Planta.

Salzsaures-Dreifach-Chlorgold fällt aus Cinchoninlösung schwefelgelben Niederschlag, der sich in Weingeist, wenig in Wasser (und Salzsäure, v. Planta) und nicht in Aether löst. Larocque u. Thibierge (*J. Chim. méd.* 18, 696).

Hydrocyan-Cinchonin. — Der durch doppelte Zersetzung von salzsaurem Cinchonin und Cyankalium erhaltene Niederschlag ist Cinchonin, frei von Blausäure. Hesse. Gegen Schwabe, welcher den Niederschlag für Hydrocyan-Cinchonin hält.

Eisenblausaures Cinchonin. — Man fällt weingeistiges Cinchonin mit weingeistiger Eisenblausäure. Gelber krystallischer Niederschlag, schwerlöslich in Weingeist. — Entwickelt beim Erhitzen viel Blausäure, die wässrige Lösung setzt dabei weissen, bald blauwerdenden Niederschlag ab. Dollfus (*Ann. Pharm.* 65, 212).

			Dollfus.
52 C	312	55,71	54,90
8 N	112	20,00	
32 H	32	5,72	6,10
6 O	48	8,57	
2 Fe	56	10,00	10,30
$C^{40}N^{2}H^{24}O^{2},2Cy^{3}FeH^{2}+4Aq.$	560	100,00	

Der gelblich-weisse Niederschlag, welchen gelbes Blutlaugensalz aus den Lösungen von Cinchonin in nicht überschüssiger Säure fällt, hält nach Seligsohn Eisenblausäure und Cinchonin in demselben Verhältniss. — Der Niederschlag verschwindet bei langsamem Erwärmen und scheidet sich beim Erkalten in goldgelben keilförmigen Säulen aus, er löst sich in Mineralsäuren, nicht in überschüssigem Blutlaugensalz. J. W. Bill (*Sill. Am. J.* (2) 26, 109; *N. J. Pharm.* 35, 36; *J. pr. Chem.* 75, 484; ferner Schmidt's *medic. Jahrb.* 107; Nr. 7; *Chem. Centr.* 1861, 231). Der Niederschlag entsteht nicht in völlig neutralen Cinchoninsalzen, welche durch Blutlaugensalz nur harzig gefällt oder bei Verdünnung milchig getrübt werden, aber Salzsäure scheidet sodann lange Säulen und rhombische Tafeln aus. Dieselbe Verbindung wird in Schuppen oder Nadeln erhalten, wenn man in kochende schwach saure Cinchoninsalzlösung Blutlaugensalz eintropft und erkältet, auch verwandeln sich die in der Kälte entstehenden Flocken beim Stehen in Krystalle, jedoch nur bei Anwendung reinen Cinchoninsalzes, nicht bei käuflichem, linksdrehenden. — Die Krystalle sind neutral, stark bitter, nicht in Weingeist und kaltem und schwierig löslich in warmem Wasser. Ihre leichter erfolgende Lösung in salzsaurem Wasser hält Anderthalb-Cyaneisenblausäure. Seligsohn (*Medicin. Centralzeit.* 30, 129; *Chem. Centr.* 1861, 231).

Anderthalb-Cyaneisenblausaures Cinchonin. — Aus wässrigem salzsauren Cinchonin fällt nicht zu verdünntes rothes Blutlaugensalz gelben Niederschlag. — Citronengelbe, harte spiessige Krystalle, nach völligem Trocknen unveränderlich bei 100°. Die wässrige Lösung färbt sich bei freiwilligem Verdunsten blau. Dollfus.

	Bei 100°.		Dollfus.
52 C	312	55,82	55,22
8 N	112	20,04	
31 H	31	5,54	5,70
6 O	48	8,58	
2 Fe	56	10,02	10,34
$C^{40}N^{2}H^{24}O^{2},Cy^{6}Fe^{2}H^{3}$ + 4Aq.	559	100,00	

Aus Hydriod-Cinchonin fällt *Cyanquecksilber* weissen käsigen Niederschlag, nicht in Wasser und Weingeist löslich, der mit Säuren rothes Jodquecksilber ausscheidet und Blausäure entwickelt. Hält eine 33,94 Proc. HgCy entsprechende Menge Quecksilber. Caillot (*Ann. Chim. Phys.* 42, 269). Rechn. für $C^{40}N^{2}H^{24}O^{2}$,2HJ + 2HgCy = 30,8 Proc. HgCy. — Der aus einem Gemenge von Cyanquecksilber mit Bromkalium durch 1fach-salzsaures Cinchonin gefällte Niederschlag ist nach Caillot (*J. Pharm.* 17, 356) *Cyanquecksilber-Hydrobrom-Cinchonin.*

Cyanplatin-Cinchonin. — Durch doppelte Zersetzung von Cyanplatin-Baryum mit schwefelsaurem Cinchonin werden (schwefelsaurer Baryt und) voluminöse farblose Nadeln erhalten, die beim Erhitzen zur rothbraunen Masse schmelzen, verkohlen und Platin zurücklassen. Wasserfrei. Löst sich schwierig in Wasser, leichter in Weingeist. C. A. Martius (*Ann. Pharm.* 117, 376). — Platincyankalium fällt aus Cinchoninlösungen die Verbindung $C^{40}N^{2}H^{24}O^{2}$, HCy,PtCy + 3Aq., beim Erhitzen zur violetten Flüssigkeit schmelzbar, löslich in heissem Wasser. Delffs (*N. Jahrb. Pharm.* 21, 31; *N. Repert.* 13, 36).

			Martius.
$C^{40}N^{2}H^{25}O^{2}$,2Cy	363	78,62	
Pt	98,7	21,38	21,38
$C^{40}N^{2}H^{24}O^{2}$,HCy,PtCy	461,7	100,00	

Martius' Formel hält 1 At. H weniger.

Schwefelblausaures Cinchonin. — Aus essigsaurem, O. Henry (*J. Pharm.* 24, 194), oder salzsaurem Cinchonin, v. Planta, fällt Schwefelcyankalium weissen käsigen Niederschlag, der beim Erhitzen rasch verschwindet und sich beim Stehen in glänzende Blättchen verwandelt. Der Niederschlag löst sich nicht in schwefelcyankaliumhaltigen Flüssigkeiten, aber in Wasser und sehr leicht in Weingeist. Lepage (*J. Pharm.* 26, 140; *N. Br. Arch.* 25, 300). Aus heissen Lösungen scheiden sich beim Erkalten sehr lange dünne Nadeln, an trockner Luft leicht verwitternd. Schwabe. Mikroskopische sechsseitige Säulen, gemischt mit unregelmässigen, abgeplatteten, rectangulären Säulen. Anderson. — Man neutralisirt weingeistiges Cinchonin mit nicht zu verdünnter Schwefelblausäure.

Wasserhelle glänzende wasserfreie Nadeln. Hält 16,97 Proc. Schwefelblausäure. (Rechn. = 16,07 Proc. $CyHS^2$). DOLLFUS.

	Bei 100°		DOLLFUS.
42 C	252	68,67	67,86
3 N	42	11,44	
25 H	25	6,79	6,63
2 O	16	4,36	
2 S	32	8,74	
$C^{40}N^2H^{24}O^2,CyHS^2$	367	100,00	

Ameisensaures Cinchonin. — Krystallisirt schwierig, die zum Syrup abgedampfte Lösung gesteht zu einer aus Nadeln bestehenden Masse. BONAPARTE (*J. Chim. méd.* 18, 685).

Essigsaures Cinchonin. — Mit Cinchonin neutralisirte Essigsäure scheidet, wenn sie auf 30 bis 40° erwärmt wird, Cinchoninkrystalle ab und wird sauer. HESSE. Die saure Lösung liefert beim Verdunsten Krystallkörner und -Häute, die nicht mehr sauer und wenig in Wasser löslich sind (Cinchonin?KR.); doch bleibt endlich ein Gummi, aus dem Wasser saures Salz zieht, neutrales zurücklassend. PELLETIER u. CAVENTOU. SCHWABE erhielt durch freiwilliges Verdunsten anscheinend rechtwinkliche Säulen (y : y = 114°; y : m = 123°), dem schwefelsauren Salz gleichend, luftbeständig und leicht löslich in Wasser und Weingeist. — Einfach-essigsaures Cinchonin röthet und bläut Lackmus zugleich. DE VRIJ.

Oxalsaures Cinchonin. — A. *Halb.* — Aus Cinchoninsalzen fällt oxalsaures Ammoniak weisses neutrales Pulver, wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser und heissem Weingeist, auch in überschüssiger wässriger Oxalsäure löslich. PELLETIER u. CAVENTOU. Wird aus verdünnter wässriger Lösung in grossen Säulen erhalten, die sich in 104 Th. Wasser von 10° lösen und bei 130° das Krystallwasser abgeben. HESSE.

Lufttrocken.			HESSE.
$2C^{40}N^2H^{24}O^2$	616	83,03	
C^4O^6	72	9,70	9,96
2HO	18	2,42	
4Aq.	36	4,85	5,11
$2C^{40}N^2H^{24}O^2,C^4H^2O^8 + 4Aq.$	742	100,00	

B. *Einfach?* — SCHWABE erhielt oxalsaures Cinchonin in Oeltropfen, die dann zu leicht verwitternden Krystallbüscheln wurden. Diese sind vielleicht einfach-saures Salz.

Cyanursaures Cinchonin. — Kocht man frisch gefälltes Cinchonin mit siedend gesättigter wässriger Cyanursäure, so schiessen aus dem Filtrat flache rhombische Säulen an. Diese verlieren über Vitriolöl oder bei 100° 17,79 Proc. Wasser, nichts mehr bei 200°, sie entwickeln bei stärkerem Erhitzen nach Bittermandelöl riechenden Dampf. — Löst sich schwer in Wasser, nicht in Weingeist und Aether. ELDERHORST (*Ann. Pharm.* 74, 84).

Oxalursaures Cinchonin. — Man sättigt Parabansäure in der Siedhitze mit überschüssigem Cinchonin. Das Filtrat trocknet zur gelblichen durchsichtigen Masse ein, die allmählich weiss und krystallisch wird. Wird durch kalte Salzsäure unter Ausscheidung von Oxalursäure, durch kochende unter Bildung von Oxalsäure zersetzt. ELDERHORST.

Mellithsaures Cinchonin. — Wird aus weingeistiger Mellithsäure durch weingeistiges Cinchonin als weisser Niederschlag gefällt. KARMRODT (*Ann. Pharm.* 81, 171).

			KARMRODT. Mittel.
$C^{40}N^2H^{24}O^2$	308	57,46	
$2C^8O^6$	192	35,82	37,50
$4HO$	36	6,72	
$C^{40}N^2H^{24}O^2,2C^8H^2O^8$	563	100,00	

Bernsteinsaures Cinchonin. — Aus Cinchonin und überschüssiger Bernsteinsäure. Lange schiefwinklige Nadeln und dicke grosse Krystalle. Reagirt stark sauer. Löst sich leicht in kaltem und besonders in kochendem Wasser. Schmilzt bei etwa 100° zur dunkelrothen Masse. HESSE.

Nadeln.			HESSE.
$C^{40}N^2H^{24}O^2$	308	67,99	67,43
$C^8H^6O^8$	118	26,05	
$3HO$	27	5,96	6,51
$C^{40}N^2H^{24}O^2,C^8H^6O^8 + 3Aq.$	453	100,00	

Die grösseren Krystalle verloren bei 100° 4,24 Proc. = 2 At. Wasser. HESSE.

Asparagsaures Cinchonin krystallisirt leicht in Nadeln. PLISSON (*J. Pharm.* 15, 274).

Tartersaures Cinchonin. — Während die Verbindungen der Tartersäure und der Antitartersäure (Rechts- und Linksweinsäure, V, 464) mit allen optisch-inactiven Körpern bis auf die verschiedene Lage ihrer hemiëdrischen Flächen und auf die verschiedene Richtung ihres Molecularrotationsvermögens durchaus dieselben Eigenschaften in jedem Sinne besitzen, zeigen die Verbindungen beider Säuren mit ein und derselben optisch-activen Substanz Verschiedenheiten in Bezug auf Zusammensetzung, Löslichkeit, Verhalten beim Erhitzen u. s. w. Es kann eine optisch-active Substanz mit einer der beiden Tartersäuren eine Verbindung eingehen, während sie doch die entsprechende Verbindung mit der anderen Tartersäure nicht bildet. PASTEUR.

A. *Rechtstartersaures Cinchonin.* — a. *Halb.* — Fällt beim Vermischen von gelösten Cinchoninsalzen mit tartersaurem Alkali, PELLETIER u. CAVENTOU, von salzsaurem Cinchonin mit halb-tarter-

saurem Kali, Hesse, nieder. Die reichlich erfolgende Lösung von Cinchonin in einfach-tartersaurem Kali scheidet beim Erkalten dieses Salz in Krystallbüscheln aus. Arppe. — Kleine, luftbeständige Krystalle, von schwach alkalischer Reaction, die sich in 83 Th. Wasser von 16° lösen. Hesse. Verliert bei 110° 4,65 Proc. Wasser, bei 180° bis zur Zersetzung nicht mehr. Das wasserfreie Salz zeigt Krystallelectricität. Arppe. Es nimmt nach dem Entwässern das Wasser an feuchter Luft rasch wieder auf. Schwieriger schmelzbar als das einfach-saure Salz. Hesse.

	Krystalle.		Arppe.	Hesse.
$2C^{40}N^2H^{24}O^2$	616	77,78		
$C^8H^6O^{12}$	140	17,67		
4Aq.	36	4,55	4,65	4,68
$2C^{40}N^2H^{24}O^2,C^8H^6O^{12}+4Aq.$	792	100,00		

b. *Einfach (u. saures).* — Löst man 294 Th. Cinchonin zugleich mit 132 Th. Rechtstartersäure in warmem Wasser, so erscheinen beim Erkalten gutausgebildete, stark perlglänzende Krystallsterne, die auch noch bei der doppelten Menge Rechtstartersäure, doch weniger reichlich erhalten werden, während bei Anwendung der mindestens 4-fachen Menge Säure ein 2-fach-saures Salz entsteht. Rhombische Prismen u, mit einer auf die scharfen Seitenkanten aufgesetzten Zuschärfung n und einem rechten Rhombentetraëder α. u : u = 130°20′ ungefähr, n : u = 127°40′ ungefähr, α : q = 151°13′. Vergl. auch Hahn's Messungen. — Rechtsdrehend. Neutral in weingeistiger, sauer in wässriger Lösung. Pasteur.

Das lufttrockne Salz verliert im Vacuum 12,8 Proc., bei 100° 13,75 bis 14,0 Proc. Wasser (bei 110° 13,6 Proc., Hesse), es färbt sich bei dieser Temperatur schwach roth, bei 120° dunkler, ohne weiteren Gewichtsverlust. Pasteur. Das getrocknete Salz zieht an feuchter Luft langsam etwas Wasser an. Hesse. — Löst sich sehr wenig in kaltem (in 101 Th. von 16°, Hesse), reichlich in heissem Wasser, sehr reichlich in absolutem Weingeist. Pasteur.

	Krystalle.		Pasteur.	Hesse.
$C^{40}N^2H^{24}O^2$	308	59,23		
$C^8H^6O^{12}$	140	26,92		
8Aq.	72	13,85	13,75	13,60
$C^{40}N^2H^{24}O^2,C^8H^6O^{12}+8Aq.$	520	100,00		

B. *Antitartersaures Cinchonin.* — Wird aus Antitartersäure und Cinchonin wie das entsprechende rechtstartersaure Salz erhalten. Bei viel überschüssiger Säure schiessen sehr zarte, perlglänzende Nadeln eines zweifach-sauren Salzes an. — Neutral in weingeistiger, sauer in wässriger Lösung. Rechtsdrehend, um ¼ schwächer als A,b. Verliert bei 100° 4,5 Proc. an Gewicht, nicht mehr bei 120 bis 140°, erst bei letzterer Temperatur färbt es sich nach sehr langer Zeit. (Rechnung für $C^{40}N^2H^{24}O^2,C^8H^6O^{12}+2Aq.=3,78$ Proc. HO).

— Löst sich sehr wenig in Wasser; das gewässerte Salz löst sich in 388 Th. absolutem Weingeist von 19°. PASTEUR.

	Krystalle.		Pasteur.
48 C	288	60,50	59,85
2 N	28	5,88	
32 H	32	6,72	6,66
16 O	128	26,90	
$C^{40}N^2H^{24}O^2,C^8H^6O^{12}$ + 2Aq.	476	100,00	

Erhitzt man rechtstartersaures oder antitartersaures Cinchonin bei allmählich steigenden Temperaturen, so wird zuerst rechtstartersaures oder antitartersaures Cinchonicin gebildet, welches darauf unter Wasserverlust in gefärbtes Chinoïdinsalz übergeht. Hat man dabei 170° erreicht, so ist nach 5 bis 6 Stunden ein Theil der Rechtstartersäure oder Antitartersäure in Traubensäure verwandelt, welche durch eine weitere Veränderung theilweis in inactive (nicht in Rechts- und Linkstartersäure zerlegbare) Weinsäure übergeht. PASTEUR.

Tartersaures Antimonoxyd-Cinchonin. — Die durch Zerlegen von schwefelsaurem Cinchonin mit tartersaurem Antimonoxyd-Baryt erhaltene Lösung setzt bei freiwilligem Verdunsten weisse Warzen, an der Luft rasch verwitternd mit 24,77 Proc. Krystallwasser, dann grosse, dem salpetersauren Cinchonin ähnliche Krystalle ab, welche bei 100° 9,95 Proc. Wasser verlieren. Das getrocknete Salz hält 26,4 Proc. Antimon und 47,48 Cinchonin. HESSE. In der beim Chinidin angewandten Weise wird kein Doppelsalz erhalten. STENHOUSE.

Krokonsaures und *rhodizonsaures Cinchonin* sind tiefgelbe oder rothe, amorphe, in Wasser und Weingeist lösliche Massen. HELLER.

Harnsaures Cinchonin. — Man kocht Harnsäure mit überschüssigem frisch gefällten Cinchonin und viel Wasser längere Zeit und filtrirt heiss. Säulen, worunter viele dem Harmaton ähnliche Zwillinge. Die klaren Krystalle werden neben Vitriolöl oder in der Wärme undurchsichtig und zerfallen unter lebhafter, mit Hülfe des Mikroskops sichtbarer Bewegung zu einem weissen Pulver, welches zuletzt schwefelgelb wird. Sie verlieren bei 100° 13,73 Proc. Wasser, dann nichts mehr (8 At. = 13,14 Proc.); über 180° beginnt Zersetzung und Verkohlung. ELDERHORST.

	Bei 100°.		Elderhorst.
$C^{40}N^2H^{24}O^2$	308	64,69	64,89
$C^{10}N^4H^4O^6$	168	35,31	
$C^{40}N^2H^{24}O^2,C^{10}N^4H^4O^6$	476	100,00	

Citronsaures Cinchonin. — Seine kalt bereitete wässrige Lösung wird beim Erhitzen unter Ausscheidung von Cinchonin zerlegt. HESSE.

A. *Drittel.* — Aus salzsaurem Cinchonin und citronsaurem Kali. Wird durch Auflösen in Weingeist und freiwilliges Verdunsten als farbloses Oel erhalten, das nach einiger Zeit zu concentrisch geordneten langen Säulen wird. Die Krystalle lösen sich in 48,1 Th. Wasser von 12°, sie verlieren ihr Wasser bei 100°. HESSE.

			Hesse.
$3C^{40}N^2H^{24}O^2$	924	77,77	77,75
$C^{12}H^8O^{14}$	192	16,17	
8HO	72	6,06	6,21
$3C^{40}N^2H^{24}O^2,C^{12}H^8O^{14}+8Aq.$	1188	100,00	

B. *Halb.* — Aus Cinchonin und überschüssiger Citronensäure. Kleine Säulen, die sich in 55,8 Th. Wasser von 15° lösen. Zieht nach dem Trocknen kein Wasser aus der Luft an. Hesse.

			Hesse.
$2C^{40}N^2H^{24}O^2$	612	70,00	70,31
$C^{12}H^8O^{14}$	192	21,82	
8HO	72	8,18	8,45
$2C^{40}N^2H^{24}O^2,C^{12}H^8O^{14}+8Aq.$	880	100,00	

Pikrinsaures Cinchonin. — Weingeistige Pikrinsäure fällt aus weingeistigem Cinchonin starken gelben Niederschlag, unlöslich in Säuren. Kemp (*Repert.* 71, 164). Aus warmem wässrigen salzsauren Cinchonin und wässriger Pikrinsäure wird ein gelber, dem Jodblei ähnlicher Niederschlag erhalten, der beim Stehen dicht und krystallisch wird. Hält 46,75 Proc. Cinchonin, der Formel $2C^{40}N^2H^{24}O^2,3C^{12}X^3H^3O^2$ entsprechend (Rechn. 47,2 Proc. Cinchonin). Hesse. Die Lösung in Wasser scheidet beim Kochen Oeltropfen ab, welche unter Wasser in einigen Tagen nicht erstarren. Bonaparte (*J. Chim. méd.* 18, 685).

Concentrirtes wässriges *Orcin* fällt aus zweifach-schwefelsaurem Cinchonin Oeltropfen, die an trockner Luft erstarren, Orcin und Cinchonin halten. De Luynes (*Compt. rend.* 57, 162). — Mit *Pikrotoxin* bildet Cinchonin eine Verbindung, welche derjenigen des Brucins gleicht. Pelletier u. Couerbe (*Ann. Chim. Phys.* 54, 187).

Benzoesaures Cinchonin. — Bei Ueberschuss von Cinchonin erhalten. Scheidet sich aus der kochenden wässrigen Lösung beim Erkalten in kleinen sternförmig geordneten Säulen, die sich in 163 Th. Wasser von 15° lösen. O. Hesse.

	Krystallisirt.		Hesse.
$C^{40}N^2H^{24}O^2$	308	71,62	71,25
$C^{14}H^6O^4$	122	28,38	
$C^{40}N^2H^{24}O^2,C^{14}H^6O^4$	430	100,00	

Hippursaures Cinchonin. — Das durch Kochen von überschüssigem Cinchonin mit heissgesättigter wässriger Hippursäure erhaltene Filtrat krystallisirt nicht beim Erkalten, beim Eindampfen zum Syrup erstarrt es zur durchsichtigen amorphen Masse. Elderhorst.

Gallussäure fällt schwefelsaures Cinchonin nicht. Pfaff. Bonnet.

Gerbsaures Cinchonin. — Aus verdünntem salzsauren Cinchonin fällt wenig Gallustinctur oder Galläpfelaufguss gelbweisse Flocken,

die durch einen Tropfen Salzsäure verschwinden, durch mehr Salzsäure als dichter Niederschlag wieder erscheinen. v. PLANTA.

Gegen Chinaroth (VII, 905) verhält sich Cinchonin wie Chinin. HENRY u. PLISSON.

Chinasaures Cinchonin. — Findet sich nach HENRY u. PLISSON in den Chinarinden. Man löst frisch gefälltes Cinchonin in wässriger Chinasäure, engt ein und lässt an der Luft stehen. Deutlicher krystallisch als das Chininsalz, löst sich leicht in Wasser, weniger in Weingeist. HENRY u. PLISSON (*Ann. Chim. Phys.* 35, 173). Die Krystalle halten 4 At. Wasser, sie lösen sich in $\frac{1}{4}$ Th. Wasser von 15° und werden durch Weingeist zersetzt; aus der heissen weingeistigen Lösung, welche lackmusröthend wird, setzen sich kurze platte 4- und 6-seitige Säulen ab, farblos, glänzend, anfangs an trockner Luft beständig, nach längerer Zeit opak werdend, an feuchter Luft zerfliessend, sehr löslich in Wasser, wobei sich etwas Cinchonin absetzt und eine alkalisch reagirende Lösung entsteht. BAUP (*Pogg.* 29, 70; *Ann. Pharm.* 6, 12).

Roccellsaures Cinchonin. — Die leicht erfolgende Lösung von 2 At. Cinchonin mit 1 At. Roccellsäure (VII, 1379) in warmem Weingeist lässt beim Verdunsten salbenartige Masse, unlöslich in Wasser und Aether. HESSE.

Cinchonin verhält sich gegen *Oelsäure* und Olivenöl wie Chinin. ATTFIELD.

Cinchonin löst sich bei 10° in 140 Th., bei 20° in 125,7 Th. *Weingeist* von 0,852 spec. Gew. HESSE. Löst sich in 600 Th. kaltem Weingeist von 20° B., MERCK, in 126,5 Th. absolutem Weingeist und in $115\frac{3}{4}$ Th. von 90 Proc. bei 15°, BUSSY u. GUIBOURT; in 400 Th. Weingeist von 80 Proc. bei 17°, 110 Th. kochendem, ERDMANN, in 173 Th. kaltem, 43 Th. kochendem Weingeist. SCHWABE. Die weingeistige Lösung wird durch Wasser krystallisch gefällt, SCHWABE, die kochende Lösung lässt beim Erkalten $\frac{2}{3}$ herauskrystallisiren. DUFLOS.

Löst sich in 371 Th. *Aether* von 0,7305 spec. Gew. bei 20°, HESSE; in 830 Th. Aether, BUSSY u. GUIBOURT, 378 Aether, SCHWABE, 600 Th. Aether bei 17°, 470 Th. kochendem Aether. ERDMANN. — Löst sich in kaltem *Kreosot* und *Picamar*, REICHENBACH; in 23,2 Th. *Chloroform*, M. PETTENKOFER, 40 Th. SCHLIMPERT, Betacinchonin in 268 Th. Chloroform. SCHWABE. RIEGEL fand Cinchonin in Chloroform unlöslich. Löst sich höchst wenig in *Terpenthinöl* und *fetten Oelen*, PELLETIER u. CAVENTOU, in 100 Th. Olivenöl, PETTENKOFER, nach SCHWABE Betacinchonin leicht in flüchtigen und fetten Oelen, nicht aber in *Steinöl*.

Cinchonin fällt den *Thierleim* nicht.

Cinchonidin.

$$C^{40}N^2H^{24}O^2 = C^{40}N^2H^{22}O^2,H^2.$$

F. L. WINCKLER. *Repert.* 85, 392; 98, 384; 99, 1; Ausz. *Lieb. Kopp* 1847 und 1848, 620.
J. A. BUCHNER. *Repert.* 98, 388.

H. G. Leers. *Ann. Pharm.* 82, 147; Ausz. *J. pr. Chem.* 58, 21; *Pharm. Centr.* 1853, 65; *N. Ann. Chim. Phys.* 36, 112; *N. J. Pharm.* 22, 239; *Chem. Gaz.* 1853, 161; *Lieb. Kopp* 1852, 533.

Stahlschmidt. *Ann. Pharm.* 90, 218.

Bussy u. Guibourt. *N. J. Pharm.* 22, 401; *Chem. Centr.* 1853, 205; *J. pr. Chem.* 59, 225; *Lieb. Kopp* 1852, 745.

Pasteur. *N. J. Pharm.* 23, 123; *Compt. rend.* 36, 26; *J. pr. Chem.* 58, 376; *Lieb. Kopp* 1853, 472.

Herapath. *Phil. Mag.* (4) 14, 224; *J. pr. Chem.* 72, 104; *Lieb. Kopp* 1857, 405.

Kerner. *Anal. Zeitschr.* 1, 153.

C. Mann. *Russ. Pharm. Zeitschr.* 2, Nr. 3 und 4; *Pharm. Viertelj.* 13, 245.

F. Koch. *N. Jahrb. Pharm.* 22, 240.

Cinchonidin von Pasteur, *Chinidin* von Winckler, Leers, Stahlschmidt, Bussy u. Guibourt. Vom *Cinchonidin* Wittstein's, (VI, 687 und VII, 1654) zu unterscheiden. Von Winckler 1845 entdeckt, doch nicht chinin- oder chinidinfrei erhalten, da es sich noch mit Chlorwasser-Ammoniak grünt. Findet sich in einer der *China Huamalies* ähnlichen Rinde, auch in der *China Maracaibo* (Wiggers 415). Winckler. In einer als *China Bogota* bezeichneten Rinde, welche 2,64 Proc. Chinabasen, hauptsächlich Cinchonidin mit wenig Chinin hielt. Leers. Wahrscheinlich in der Rinde der *Cinchona ovata micrantha* und *cordifolia*, auch in bolivianischen Rinden. Howard. In vielen andern Chinarinden neben Chinin und Cinchonin.

Nach Kerner findet sich auch eine vom Cinchonidin abweichende, bislang unbekannte Chinabase als solches im Handel. Sie bildet glänzende Blättchen und Nadeln, ihr salzsaures Salz harte lange rhombische Säulen; das Sulfat ist pulverförmig, in 108 Th. Wasser von 15° löslich. Auch Leers fand im Cinchonidin von Zimmer eine unbekannte, kohlereichere Base.

F. Koch trennt Winckler's Chinidin vom Cinchonidin Pasteur's, ohne beide Basen genügend zu kennzeichnen. Winckler's Chinidin finde sich meist in Carthagenarinden mit Cinchonidin, seltener in Pitayorinden und nicht in Calisayarinden. Kleine Körner, die an der Luft nicht matt werden, reichlich in Weingeist, auch in Aetherweingeist, kaum in Aether löslich. Das Sulfat bilde lange glasglänzende, durchsichtige Nadeln, härter und weniger biegsam als Chininsulfat, die am Sonnenlichte braun werden, in saurer schwefelsaurer Lösung nicht schillern und bei 80—100° 20 Proc. Wasser abgeben. Das salzsaure Salz zeige grosse, wasserhelle Octaëder. — Pasteur's Cinchonidin finde sich nur in einer Carthagenarinde, die im Handel fast fehle, zu 1 Proc. (s. oben). Kurze sechsseitige Säulen, nicht verwitternd, schwer löslich in Weingeist und Aether. Das Sulfat gleiche dem unten beschriebenen Cinchonidinsulfat. So weit Koch.

Bei Darstellung von Chininsulfat wird mit diesem zuweilen Cinchonidinsulfat erhalten, daher es sich als Beimengung des Chinin's und der Chininsalze früher im Handel fand. Auch wird es als *Chinidinum sulphuricum* in den Handel gebracht.

Reinigung. 1. Man zieht käufliches Cinchonidin mit Aether aus, welcher viel Chinin und Harz löst, behandelt den nicht gelösten Theil mit heissem Weingeist von 80 Proc., digerirt die Lösung mit Thierkohle und lässt langsam verdunsten, wo gefärbte Krystalle anschiessen. Diese werden in schwefelsaures Salz verwandelt, wie das schwefelsaure Chinin gereinigt, in heissem Wasser gelöst und durch kohlensaures Natron zerlegt, worauf man den Niederschlag wäscht, trocknet, in Weingeist gelöst mit Thierkohle behandelt und das Filtrat zur Krystallisation verdunstet. So wird

$^1/_4$ des Rohproducts an farblosen Krystallen erhalten. WINCKLER. — 2. Man löst käufliches Cinchonidin in Weingeist von 90 Proc. und lässt an der Luft verdunsten, wo sich anfangs gelbgrünes Harz an den Rändern absetzt, dann Krystalle erscheinen. Diese werden ausgelesen, mit Weingeist gewaschen und wieder in Weingeist gelöst, wo sich nochmals Harz abscheidet, was man bis zur völligen Entfernung desselben wiederholt. Die nach 5- bis 6-maligem Umkrystallisiren erhaltenen Krystalle sind nach dem Zerreiben mit Aether auszuwaschen, bis Chlorwasser und Ammoniak die Abwesenheit von Chinin anzeigt. LEERS.

Uebersättigt man die Lösung von 1 Th. chininhaltigem Chinidinsulfat in 10 Th. Weingeist von 90 Proc. mit Ammoniak, filtrirt vom schwefelsauren Ammoniak ab und erwärmt das Filtrat mit seinem Gewicht Wasser, so werden beim Erkalten glänzende Blätter von Cinchonidin erhalten. Die mit mehr warmem Wasser vermischte Mutterlauge setzt beim Erkalten noch davon ab, aber zugleich mit Oeltropfen von Chinin. BUSSY u. GUIBOURT.

Eigenschaften. Farblose, auffallend glasglänzende harte Säulen y,y (Fig. 53) von 86° und 94°, deren Flächen stark gestreift sind, ebenso die Fläche p, nach welcher der Krystall spaltbar ist. Nach oben zugeschärft durch 2 glänzende Flächen u, welche einen Winkel von 114°30′ einschliessen. LEERS. Rectanguläre oder rhomboidale Säulen. BUSSY u. GUIBOURT. Grade, vierseitige Säulen, theils grade abgestumpft, theils mit 2 Flächen zugeschärft oder mit einer schiefen Fläche endigend. Bei raschem Krystallisiren schuppiges Krystallpulver, aus mikroskopischen wasserhellen rhombischen Tafeln gebildet. WINCKLER. Aus der Lösung in Chloroform (oder Essigsäure) werden beim Verdunsten schöne Krystalldrusen erhalten, welche im polarisirten Lichte schwarze Kreuze und weisse oder gefärbte Sectoren zeigen. HERAPATH. Hart u. leicht zerreiblich, nach LEERS beim Reiben electrisch, nicht nach WINCKLER. Die *wasserfreien* Krystalle behalten beim Erhitzen Form und Glanz und schmelzen bei 175° ohne Gewichtsverlust zur weingelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zur weissgrauen Krystallmasse erstarrt. LEERS. WINCKLER. Weniger bitter als Chinin, LEERS, schmeckt anfangs schwach, dann intensiv bitter. BUCHNER. Linksdrehend, [α] j = 144,61°, PASTEUR, = 142,8° BOUCHARDAT u. BOUDET, stärker in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung. BOUCHARDAT u. BOUDET (*N. J. Pharm.* 23, 288).

Nach PASTEUR.			Nach LEERS.			LEERS. Mittel (6).
40 C	240	77,92	36 C	216	76,59	76,66
2 N	28	9,09	2 N	28	9,93	9,99
24 H	24	7,79	22 H	22	7,80	7,74
2 O	16	5,20	2 O	16	5,68	5,61
$C^{40}N^2H^{24}O^2$	308	100,00	$C^{36}N^2H^{22}O^2$	282	100,00	100,00

LEERS Formel, die mit seinen Analysen besser als die PASTEUR's übereinstimmt, ist nicht annehmbar, falls Cinchonidin, wie PASTEUR angibt, gleich dem Cinchonin beim Erhitzen Cinchonicin liefert. Daher gibt GERHARDT (*Traité* 4, 138) PASTEURS Formel den Vorzug, während LIMPRICHT (*Lehrb.* 1180) die Base von LEERS und STAHLSCHMIDT für verschieden von PASTEUR's Cinchonidin und letztere für einerlei mit SCHWABE's Betacinchonin (VII, 1626) hält. Da aber PASTEUR's Base nach Links, SCHWABE's Base nach Rechts dreht, so ist LIMPRICHT's Ansicht irrig, auch lässt sich STAHLSCHMIDT's Analyse des Forme-

cinchonidins (s. unten) nicht wohl als Beleg für die Richtigkeit von LEERS' Formel aufführen, da auch seine Analysen der Cinchoninderivate zu wenig Kohle ergaben. KR.

Zersetzungen. 1. Die Cinchonidinsalze werden beim *Erhitzen* (unter den beim Cinchonin angegebenen Umständen) in Cinchonicinsalze verwandelt. PASTEUR. — 2. Geschmolzenes Cinchonidin entzündet sich bei stärkerem Erhitzen, *verbrennt* mit rother russender Flamme, Geruch nach Chinolin und bitteren Mandeln und lässt wenig leicht verbrennliche Kohle. WINCKLER. LEERS. Im Glasrohr wird zuweilen geringes Sublimat erhalten, nach WINCKLER von unverändertem Cinchonidin. — 3. Löst sich in *Vitriolöl* und *conc. Salpetersäure* ohne Farbe, die Lösung bräunt und zersetzt sich beim Erhitzen, WINCKLER, sie färbt sich auf Zusatz von chromsaurem Kali blassgelb (wie auch bei Anwendung von Cinchonin, nicht dunkelgelb wie bei Chinin). BUCHNER. — 4. Mit *Jod* und Schwefelsäure bildet Cinchonidin eine dem schwefelsauren Jodchinin sehr ähnliche Verbindung. HERAPATH. s. unten. — 5. Seine Lösung in *Chlorwasser* wird durch Ammoniak nicht verändert, LEERS, sie wird durch Ammoniak schmutzig gelb gefärbt, zugleich grauweiss, flockig gefällt, mehr Ammoniak löst alles zur weingelben Flüssigkeit. WITTSTEIN. Röthet sich nicht mit Chlorwasser, rothem Blutlaugensalz und Ammoniak. MANN. — 6. Cinchonidin vereinigt sich mit *Hydriod-Formafer* zu Hydriod-Formecinchonidin. STAHLSCHMIDT. — 7. Liefert beim Erhitzen mit *Kalihydrat* Chinolin (VI, 600).

Verbindungen. Cinchonidin löst sich weniger als Chinin in *Wasser*, WINCKLER, in 2580 Th. Wasser von 17°, 1858 Th. kochendem Wasser. LEERS.

Löst sich ziemlich träge in *Säuren*, sie neutralisirend. Die mit überschüssiger Säure versetzten Lösungen fluoresciren nach WINCKLER, nach HERAPATH sehr schwach. Die *Cinchonidinsalze* sind einfach- oder zweifach-sauer, meist krystallisirbar. Sie lösen sich leichter in Wasser als die entsprechenden Chininsalze, sehr leicht in Weingeist und kaum in Aether. Aus ihren wässrigen Lösungen fällen Ammoniak, reine, einfach- und zweifach-kohlensaure Alkalien weisse Niederschläge, die beim Stehen krystallisch werden, (fast) unlöslich im überschüssigen Fällungsmittel. LEERS. WINCKLER. Ueberschüssiges Ammoniak löst frisch gefälltes Cinchonidin schwieriger als Chinidin oder Chinin. KERNER. MANN.

Phosphorsaures Cinchonidin. — Wird aus dem einfach-schwefelsauren Salz durch wenig überschüssiges halb-phosphorsaures Natron als weisser Niederschlag gefällt. Mikroskopische, wasserhelle, 4-seitige, grade abgestumpfte Säulchen. Verliert das Wasser bei 100°. WINCKLER.

Lufttrocken.			WINCKLER.
$3C^{40}N^2H^{24}O^2$	924	69,16	
2 PO^5	142	10,63	10,23
6 HO	54	4,04	
24 HO	216	16,17	17,20
$3C^{40}N^2H^{24}O^2,2(PO^5,3HO) + 24Aq.$	1336	100,00	

WINCKLER berechnet keine Formel.

Unterschwefligsaures Cinchonidin. — Die mit unterschwefligsaurem Natron vermischte Lösung von einfach-schwefelsaurem Cinchonidin lässt beim Erkalten lange feine Nadeln anschiessen, schwer löslich in Wasser, leichter in Weingeist. LEERS.

Schwefelsaures Cinchonidin. — A. *Einfach.* *Cinchonidinsulfat.* — Man neutralisirt verdünnte Schwefelsäure mit Cinchonidin und engt ein. Sternförmig geordnete, lange seidenglänzende Nadeln. LEERS. Dem Chininsulfat gleichend; aber zeigt unter dem Mikroskop zarte durchsichtige, grade abgestumpfte vierseitige Säulen. WINCKLER. Das feuchte Sulfat erscheint käsig gallertartig, das trockne gleicht der Magnesia alba. KERNER. Sehr weiss und auffallend matt glänzend. WINCKLER. Neutral. LEERS.

Löst sich in 97 Th., BUSSY u. GUIBOURT, 73 Th. kaltem, in 4,2 Th. heissem Wasser, HOWARD; in 95 bis 100 Th. Wasser von 15°. KERNER. Das bei 110° getrocknete Salz löst sich in 130 Th. Wasser von 17°, in 16 Th. kochendem Wasser. LEERS. Löst sich in kalter gesättigter Glaubersalzlösung, kaum in wässrigem Seignettesalz, so dass Ammoniak das Filtrat nicht trübt. MANN. Löst sich sehr leicht, LEERS, reichlicher als Chininsulfat, BUSSY u. GUIBOURT, in Weingeist und kaum in Aether. LEERS. — Das lufttrockne Salz hält 17,52 Proc. Wasser und 9,48 Proc. Schwefelsäure. WINCKLER ($C^{40}N^2H^{24}O^2,SO^3,HO$ + 8 Aq. = 16,94 Proc. Aq. 9,41 SO^3).

	Nach PASTEUR.			Nach LEERS.		LEERS.
40 C	240	67,22	36 C	216	65,25	64,75
2 N	28	7,84	2 N	28	8,46	
25 H	25	7,00	23 H	23	6,95	7,05
3 O	24	6,72	3 O	24	7,26	
SO^3	40	11,22	SO^3	40	12,08	12,01
$C^{40}N^2H^{24}O^2,SO^3,HO$	357	100,00	$C^{36}N^2H^{22}O^2,SO^3,HO$	331	100,00	

B. *Zweifach.* — Feine, matte, asbestartige Nadeln. Verliert bei 100° 17,5 Proc., beim Schmelzen 19 Proc. Wasser. WINCKLER.

	Lufttrocken.		WINCKLER.
$C^{40}N^2H^{24}O^2$	308	62,09	
2 SO^3	80	16,13	16,55
2 HO	18	3,63	
10 HO	90	18,15	17,5 bis 19
$C^{40}N^2H^{24}O^2,2(SO^3,HO)$ + 10Aq.	496	100,00	

LEERS fand wechselnde Mengen Schwefelsäure, wohl wegen Gehalt an einfach-saurem Salz.

Chlorsaures Cinchonidin. — Durch Zersetzung von einfach-schwefelsaurem Salz mit chlorsaurem Kali und Umkrystallisiren aus Weingeist. Lange weisse, büschelförmig-geordnete Säulen, die beim Erhitzen zur durchsichtigen Flüssigkeit schmelzen, dann heftig verpuffen. LEERS.

Salzsaures Cinchonidin. — A. *Einfach.* — Man neutralisirt warme wässrige Salzsäure mit Cinchonidin und lässt freiwillig ver-

dunsten. — Bildet grosse glasglänzende rhombische Säulen, LEERS, fast regelmässige derbe Rhomboïdaloctaëder, während alle übrigen Chinabasen mit Salzsäure lange Nadeln bilden. KERNER. Das bei 100° getrocknete Salz löst sich in 27 Th. Wasser von 17°, sehr leicht in Weingeist und kaum in Aether. LEERS.

Nach PASTEUR.			Nach LEERS.			LEERS.
40 C	240	69,67	36 C	216	64,19	64,34
2 N	28	8,11	2 N	28	8,32	
25 H	25	7,26	25 H	25	7,43	7,17
2 O	16	4,64	4 O	32	9,52	
Cl	35,5	10,32	Cl	35,5	10,54	10,06
$C^{40}N^2H^{24}O^2$,HCl	344,5	100,00	$C^{36}N^2H^{22}O^2$,HCl+2Aq.	336,6	100,00	

LEERS nimmt Wasser im bei 100° getrockneten Salze an, welches nicht nachgewiesen wurde.

B. *Zweifach.* — Man versetzt A mit ebenso viel Salzsäure als es enthält und lässt freiwillig verdunsten. Grosse glasglänzende Krystalle des 2- und 1-gliedrigen Systems. u, i, f, Fig. 85. u : u' rechts und links 95°; i : u = 98°; f : u = 116°; i : f = 127° ungefähr. Durch Vorwalten von i und f haben die Krystalle das Ansehen horizontaler rhombischer Säulen. KOPP. Verliert nach dem Trocknen neben Vitriolöl bei 100° 5,8 Proc. Wasser (2 At.? = 4,58 Proc. HO). Löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist. LEERS.

	Bei 100°.		LEERS.
36 C	216	57,93	58,30
2 N	28	7,52	
26 H	26	6,97	7,12
4 O	32	8,59	
2 Cl	71	18,99	18,98
$C^{36}N^2H^{22}O^2$,2HCl + 2HO	373	100,00	

Auch hier ist der Wassergehalt des Salzes nicht nachgewiesen.

Flusssaures Cinchonidin. — Mit Wasser zerriebenes Cinchonidin löst sich im Flusssäuredampf zur opalisirenden Flüssigkeit, die bei freiwilligem Verdunsten weisse seidenglänzende Nadeln absetzt, leicht löslich in Wasser. LEERS.

Salpetersaures Cinchonidin. — Schöne grosse warzenförmige Krusten von emailleartigem Ansehen, die durch Neutralisiren von Salpetersäure mit Cinchonidin und freiwilliges Verdunsten erhalten werden. Löst sich leicht in Wasser. LEERS.

Jodquecksilberkalium fällt Cinchonidin auch aus sehr verdünnter Lösung gelbweiss, amorph. DELFFS.

Chlorquecksilber-salzsaures Cinchonidin. — Man vermischt die warme, mit Salzsäure versetzte Lösung von Cinchonidin in Weingeist mit gleichviel weingeistigem Sublimat und lässt erkalten. — Kleine perlglänzende Schuppen, die nach dem Trocknen neben Vitriolöl bei 100° kein Wasser verlieren. Löst sich schwer in kaltem Wasser. LEERS.

Nach Pasteur.			Nach Leers.			Leers.
40 C	240	36,81	36 C	216	34,52	34,77
2 N	28	4,29	2 N	28	4,74	
26 H	26	3,98	24 H	24	3,83	4,01
2 O	16	2,46	2 O	16	2,58	
4 Cl	142	21,78	4 Cl	142	22,63	22,46
2 Hg	200	30,68	2 Hg	200	31,97	31,95
$C^{40}N^2H^{24}O^2,2HCl,2HgCl$	652	100,00	$C^{36}N^2H^{22}O^2,2HCl,2HgCl$	626	100,00	

Die Cinchonidinsalze fällen *salpetersaures Silberoxyd* weiss, *Dreifach-Chlorgold* hellgelb, *Chlorpalladium* braun. Leers.

Chlorplatin-salzsaures Cinchonidin. — Orangegelber Niederschlag. Hält nach dem Auswaschen mit angesäuertem Wasser und dem Trocknen bei 110° im Mittel 27,11 Proc. Platin. Leers.

Nach Pasteur.			Nach Leers.			Leers.	Winckler.
$C^{40}N^2H^{24}O^2$	308	42,76	$C^{36}N^2H^{22}O^2$	282	40,61		
2HCl,4Cl	215	29,84	2HCl,4Cl	215	30,96		
2Pt	197,4	27,40	2Pt	197,4	28,43	27,11	26,37
$C^{40}N^2H^{24}O^2,2HCl,2PtCl^2$	720,4	100,00	$C^{36}N^2H^{22}O^2,2HCl,2PtCl^2$	694,4	100,00		

Leers nimmt 4 At. Wasser im Salze an, die nicht nachgewiesen sind.

Durch *Cyanplatinkalium* wird Cinchonidin nicht gefällt. Delffs.

Schwefelblausaures Ammoniak fällt Cinchonidinsalze weiss. Das *ameisensaure Cinchonidin* bildet lange seidenglänzende Nadeln, leicht löslich in Wasser. Leers.

Essigsaures Cinchonidin. — Durch Auflösen von Cinchonidin in warmer verdünnter Essigsäure und Erkälten werden feine seidenglänzende Nadeln erhalten, die beim Trocknen Säure verlieren, sehr schwer löslich in Wasser. Aus der Mutterlauge schiessen andere Nadeln an, leichter in Wasser löslich. Leers.

Oxalsaures Cinchonidin. — Mit Cinchonidin neutralisirte weingeistige Oxalsäure lässt beim Erkalten lange seidenglänzende Nadeln anschiessen, sehr schwer löslich in Wasser; die Mutterlauge liefert bei freiwilligem Verdunsten leichter lösliche, mattweisse Warzen. Leers.

Buttersaures Cinchonidin. — Grosse, porcellanartige Warzen und Krusten, von Geruch nach Buttersäure, leicht löslich. Leers.

Tartersaures Cinchonidin. — A. Die neutrale Lösung von Cinchonidin in Tartersäure setzt anfangs schöne glasglänzende Nadeln, dann matte weisse Warzen ab. — B. Aus der heissbereiteten sauren Lösung werden beim Erkalten kleine perlglänzende Nadeln erhalten, sehr schwer löslich in Wasser. Leers. Das rechtstartersaure und das antitartersaure Salz erleiden beim Erhitzen die beim Cinchonin angeführte Umwandlung in Cinchonicinsalze. Pasteur.

Cinchonidin bildet beim Kochen mit *Brechweinstein* kein dem des Chinidins entsprechendes Doppelsalz. Stenhouse.

Baldriansaures Cinchonidin. — Warzenförmige Krusten, nach Baldriansäure riechend. Wird beim Eindampfen im Wasserbade gebräunt und zersetzt. Leers.

Citronsaures Cinchonidin. — Aus der neutralen Lösung werden kleine Nadeln erhalten, schwer löslich in Wasser. LEERS.

Hippursaures Cinchonidin. — Man neutralisirt heisse weingeistige Hippursäure mit Cinchonidin und lässt erkalten. Lange, seidenglänzende, farrenkrautartige Blätter, leicht löslich in Wasser und Weingeist. LEERS.

Chinasaures Cinchonidin. — Weisse seidenglänzende Nadeln, leicht löslich in Wasser und Weingeist. LEERS.

Die Cinchonidinsalze werden durch *Gerbsäure* schmutzig gelb gefällt. LEERS. — Verhält sich gegen *Oelsäure* und Olivenöl wie Chinin. ATTFIELD.

Cinchonidin löst sich langsam in kaltem *Weingeist* von 80 Proc. fast so reichlich wie Chinin, und in jeder Menge kochendem Weingeist. Wasser trübt die Lösung milchig und scheidet nach einigen Tagen Krystallpulver aus. WINCKLER. Es löst sich in 12 Th. Weingeist von 0,835 spec. Gewicht bei 17°, LEERS, in 105 Th. Weingeist von 90 Proc. bei 15°. BUSSY u. GUIBOURT.

Löst sich in 144 Th. *Aether* bei 12°,5, WINCKLER, in 143 Th. von 0,728 spec. Gew. bei 17°, LEERS, in 158,5 Th. Aether. BUSSY u. GUIBOURT.

Anhang zu Cinchonidin.

1. WITTSTEIN's Cinchonidin.

Bereits VI, 687 als $C^{18}NH^{10}O$ abgehandelt. Aehnelt am meisten dem Cinchonidin PASTEUR's, von welchem es sich jedoch nach HERAPATH durch die Eigenschaften der Verbindung mit Jod und Schwefelsäure unterscheidet. DE VRIJ (*Haaxman's Tijdschrift vor Wetensch. Pharm.* (2) 4. *Jahrg.*; *Lieb. Kopp* 1857, 405) fand früher ein von WITTSTEIN selbst dargestelltes Cinchonidin gefärbt und schwefelsäurehaltig und erkannte es als ein Gemenge von linksdrehendem Cinchonidin PASTEUR's, rechtsdrehendem Cinchonin und vielleicht einer 3. Base. Später von HOWARD bereitetes, von WITTSTEIN anerkanntes Cinchonidin war linksdrehend und einerlei mit dem PASTEUR's. DE VRIJ (*N. J. Pharm.* 31, 187). Auch die (hier nachträglich gegebene) Beschreibung der Salze scheint zu zeigen, dass CRAWFURD (*Pharm. Viertelj.* 7, 535), wenn eine der bekannten Chinabasen, das Cinchonidin PASTEUR's in Händen hatte.

Schwefelsaures Cinchonidin. — a. *Einfach.* — Aus überschüssigem Cinchonidin und verdünnter Säure. — Sternförmig vereinigte, perlglänzende Nadeln, die bei concentrirter Lösung zu Gallerte verfilzt sind und zur anscheinend amorphen, käsigen Masse eintrocknen. Neutral. Löst sich in 94,6 Theilen Wasser von 10°, in seinem Gewicht kochenden Wassers, in 47,9 Th. Weingeist von 10°, in 1/2 Th. bei Siedhitze und in 18 Th. Aether von 0,74 spec. Gew. bei 10°. CRAWFURD.

			CRAWFURD.
$C^{36}N^2H^{20}O^2$	280	78,66	76,36
SO^3	40	11,23	11,66
4HO	36	10,11	11,98
$C^{36}N^2H^{20}O^2,HO,SO^3 + 3Aq.$	356	100,00	100,00

b. *Zweifach.* — Saures amorphes Gummi, leicht löslich in Wasser und Weingeist. CRAWFURD.

Salzsaures Cinchonidin. — Durch Erwärmen von Cinchonidin mit verdünnter Salzsäure, bis die Lösung neutral reagirt. — Farblose Octaëder, die bei 80° durch Verlust von Wasser trübe werden. Löst sich 27,76 Th. Wasser von 10°, in ½ Th. kochendem Wasser, in 5,37 Th. Weingeist von 10°, in ½ Th. kochendem Weingeist und in 10,5 Th. Aether von 0,74 spec. Gew. bei 10°. Crawfurd.

			Crawfurd.
$C^{36}N^2H^{20}O^2$	280	58,45	58,36
2HCl	73	15,24	15,18
14HO	126	26,31	26,46
$C^{36}N^2H^{20}O^2$,2HCl + 14Aq.	479	100,00	100,00

Salpetersaures Cinchonidin. — a. *Einfach.* — Neutralisirt man erwärmte verdünnte Salpetersäure vollständig mit Cinchonidin, so scheidet sich eine beim Erkalten krystallisch erstarrende Oelschicht aus, wasserärmer als die aus der Unterlauge anschiessenden farblosen Rhomboëder. — Neutral. Sehr bitter. Das 8-fach gewässerte Salz löst sich in 73,52 Th. Wasser von 10°, in seinem Gewicht kochenden Wassers. Crawfurd.

Oelschicht.			Crawfurd.
$C^{36}N^2H^{20}O^2$	280	70,51	70,08
NO^5	54	13,60	13,52
7HO	63	15,89	16,40
$C^{36}N^2H^{20}O^2$,HO,NO^5 + 6Aq.	397	100,00	100,00

Rhomboëder.			Crawfurd.
$C^{36}N^2H^{20}O^2$	280	67,47	67,90
NO^5	54	13,01	13,09
9HO	81	19,52	19,01
$C^{36}N^2H^{20}O^2$,HO,NO^5 + 8Aq.	415	100,00	100,00

b. *Zweifach.* — Saures, amorphes Gummi, leicht löslich in Wasser und Weingeist. Crawfurd.

Essigsaures Cinchonidin. — Weisses, krystallisches Pulver, bitter und neutral. Löst sich leicht in Wasser und Weingeist, weniger in Aether. Crawfurd.

			Crawfurd.
$C^{36}N^2H^{20}O^2$	280	72,73	72,97
$C^4H^3O^3$	51	13,25	13,10
6HO	54	14,02	13,93
$C^{36}N^2H^{20}O^2$,$C^4H^4O^4$ + 5Aq.	385	100,00	100,00

Rechtstartersaures Cinchonidin. — Wird durch Vermischen der weingeistigen Lösungen als weisser Niederschlag gefällt, nach Crawfurd 2 $C^{36}N^2H^{20}O^2$, $C^8H^4O^{10}$. Löst sich kaum in Wasser, Weingeist oder Aether. Crawfurd.

2. Pseudochinin.

Mengarduque. *N. J. Pharm.* 14, 343; *Compt. rend.* 27, 219; *J. pr. Chem.* 45, 356; *Lieb. Kopp* 1847 und 1848, 621.

Aus dem Extract einer unbekannten Chinarinde, aus welchem sich weder Chinin noch Cinchonin erhalten liess. — Das mit Wasser und gleichviel Salmiak bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung gekochte Extract schied beim Erkalten viel braunen Syrup ab, worauf wässriges Ammoniak aus der überstehenden Flüssigkeit gelbe Flocken fällte. Diese wurden getrocknet und

mit kaltem Aether behandelt, welcher viel löste, das Pseudochinin als weisses Pulver zurückliess.

Geschmacklose, unregelmässige Säulen, welche in der Hitze schmelzen. Hält im Mittel 76,60 Proc. C, 10,3 N, 8,15 H und 4,95 O.

Brennt beim *Erhitzen* mit blauer Flamme, ohne Rückstand. — Seine Lösung in *Chlorwasser* färbt sich mit Ammoniak rothgelb.

Löst sich nicht in *Wasser*, löst sich in selbst sehr verdünnten und organischen *Säuren*. Die Salze werden durch Ammoniak, Kali und Natron gefällt, aber beim Kochen treibt Pseudochinin das Ammoniak aus dem Salmiak aus. — Die Lösung in *Schwefelsäure* kann neutral gemacht werden, sie schmeckt wenig bitter und liefert beim Einengen schöne platte Säulen, welche mit 2 Flächen zugeschärft sind. — Das *salzsaure* Salz krystallisirt nicht.

Pseudochinin löst sich besonders in warmem *Weingeist*, durch Wasser fällbar und nur spurweise in kochendem *Aether*.

Gepaarte und von Cinchonin oder Cinchonidin abgeleitete Verbindungen.

Cinchonicin.

$$C^{40}N^2H^{24}O^2 = C^{40}N^2H^{22}O^2,H^2.$$

Pasteur. *Compt. rend.* 37, 110; *N. J. Pharm.* 24, 161; *J. pr. Chem.* 60, 129; *Ann. Pharm.* 88, 209; *Chem. Gaz.* 1853, 321; *Lieb. Kopp* 1853, 473.

Bildung. Beim Erhitzen von Cinchonin- und Cinchonidinsalzen auf eine Temperatur, bei welcher sie schmelzen ohne sich völlig zu zersetzen, werden beide Basen in ein und dasselbe isomere Product, das Cinchonicin verwandelt.

Darstellung. Man erhitzt schwefelsaures Cinchonin nach Zusatz von etwas Wasser und Schwefelsäure 3 bis 4 Stunden auf 120 bis 130°, wodurch ein wenig gefärbtes Product erhalten wird.

Eigenschaften. Wird aus seinen Lösungen als halbflüssiges Harz gefällt. Sehr bitter und fieberwidrig. Schwach rechtsdrehend.

Löst sich nicht in *Wasser*. — Verbindet sich mit *Kohlensäure* (und anderen Säuren) und treibt Ammoniak aus den Ammoniaksalzen aus. — Die Lösung von Cinchonicin in wässriger *Traubensäure* setzt zuerst Krystalle ab, welche hauptsächlich aus antitartersaurem Cinchonicin bestehen, während die Mutterlauge freies rechtstartersaures Salz hält. Hierbei erleidet also die Traubensäure die V, 464 beschriebene Spaltung.

Löst sich sehr leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Hydrocinchonin.

$$C^{40}N^2H^{26}O^4 = C^{40}N^2H^{24}O^4,H^2.$$

Schützenberger. *Compt. rend.* 46, 1067; *J. pr. Chem.* 74, 227; *Ann. Pharm.* 108, 347; *Lieb. Kopp* 1858, 370.

Hydrate de cinchonine. Hält H^2O^2 mehr als Cinchonin.

Man entwickelt Wasserstoff durch Eintragen von Zink in ein Gemenge von Schwefelsäure und schwefelsaurem Cinchonin und fällt die Lösung nach einiger Zeit mit überschüssigem Ammoniak. Nachdem sich das Zinkoxyd wieder gelöst hat, bleibt eine zähe klebrige Materie ungelöst, welche man durch Auflösen in Weingeist und Abdampfen der filtrirten Lösung reinigt.

Amorphes, nicht bitteres Harz, durch Trocknen bei 150° wasserfrei zu erhalten. — Das bei 120° getrocknete Hydrochinin hält 2 At. Wasser, von denen eins bei 140° entweicht.

Bei 140°.		Schützenberger.		Bei 120°.		Schützenberger.	
40 C	240	71,64	71,56	40 C	240	69,76	69,46
2 N	28	8,35		2 N	28	8,14	
27 H	27	8,06	8,04	28 H	28	8,14	8,02
5 O	40	11,95		6 O	48	13,96	
$C^{40}N^2H^{26}O^4$,HO	335	100,00		$C^{40}N^2H^{26}O^4$,2HO	344	100,00	

Die Hydrocinchoninsalze sind sehr löslich. Das *Platindoppelsalz* hält bei 100° 27,1 Proc. Platin, der Formel $C^{40}N^2H^{26}O^4$,2HCl,2PtCl² (Rechnung = 27,06 Proc. Pt) entsprechend.

Hydrocinchonin löst sich leicht in kaltem *Weingeist* und *Aether*.

Oxycinchonin.

$$C^{40}N^2H^{24}O^4 = C^{40}N^2H^{22}O^4,H^2.$$

H. Strecker. *Ann. Pharm.* 123, 379; Ausz.. *N. Br. Arch.* 115, 169.

Man kocht weingeistiges Bibromcinchonin mit weingeistigem Kali (oder mit Silberoxyd), so lange noch Bromkalium gebildet wird, sättigt durch Einleiten von Kohlensäure das freie Kali, dampft ein und entzieht dem Rückstande die in Wasser löslichen Salze. Der unlösliche Theil, in kochendem Weingeist aufgenommen, liefert beim Erkalten und Verdunsten der Lösung Krystalle von Oxycinchonin.

Farblose Krystallblättchen.			H. Strecker. Mittel.
40 C	240	74,07	73,80
2 N	28	8,64	
24 H	24	7,41	7,45
4 O	32	9,88	
$C^{40}N^2H^{24}O^4$	324	100,00	

Isomer mit Chinin, Chinidin und Chinicin, auch mit dem von Schützenberger durch salpetrige Säure aus Cinchonin erhaltenen Product (VII, 1629).

Erzeugt mit *Chlorwasser* und Ammoniak nicht die grüne Färbung des Chinins.

Löst sich leicht in *Säuren*; die Lösungen fluoresciren nicht. Die einfachsauren *Oxycinchoninsalze* krystallisiren schwierig, am

leichtesten das schwefelsaure und oxalsaure Salz; zweifach-saure Salze werden nicht erhalten.

Schwefelsaures Oxycinchonin. — Krystalle, welche ihr Wasser theilweis an trockner Luft, vollständig bei 100° verlieren.

Bei 100°.			H. Strecker.
$C^{40}N^2H^{24}O^4$	324	86,86	
HO	9	2,41	
SO^3	40	10,73	10,8
$C^{40}N^2H^{24}O^4,HO,SO^3$	373	100,00	

Platindoppelsalz. — Aus der salzsauren Lösung fällt Zweifach-Chlorplatin hellgelbe Flocken, die sich schwierig in heissem Wasser, nicht in Weingeist und Aether lösen. Hält 26,3 Proc. Platin, der Formel $C^{40}N^2H^{24}O^4,2HCl,2PtCl^2$ entsprechend (Rechn. = 26,87 Pt).

Oxycinchonin löst sich in *Weingeist*, wenig in *Aether*.

Cinchoninschwefelsäure.

$$C^{40}N^2H^{24}SO^6 = C^{40}N^2H^{24}O^2,SO^4.$$

Schützenberger. *Compt. rend.* 47, 235; *J. pr. Chem.* 75, 254; *Ann. Pharm.* 108, 353; *Chem. Centr.* 1858, 684; *Lieb. Kopp* 1858, 370.

Acide sulfocinchonique.

Man löst Cinchonin in rauchendem Vitriolöl, verdünnt die Lösung nach einiger Zeit mit Wasser, neutralisirt mit Baryt und verdunstet das Filtrat. Aus dem zurückbleibenden cinchoninschwefelsauren Baryt wird die Säure durch Schwefelsäure geschieden.

Feste amorphe saure Masse. — Löst sich nach allen Verhältnissen in Wasser.

Barytsalz. — Durchscheinende, zerreibliche, glasartige Masse von schwachbitterem Geschmack. — Nicht zerfliesslich, löst sich in Wasser nach jedem Verhältniss. Das bei 100° getrocknete Salz liefert 28,13 Proc. schwefelsauren Baryt, der Formel $C^{40}N^2H^{23}BaO^2,SO^4$ (Rechn. = 28,03 Proc. BaO,SO^3) entsprechend.

Die Säure löst sich in *Weingeist*.

Formecinchonin.

$$C^{42}N^2H^{26}O^2 = C^{40}N^2H^{21}(C^2H^3)O^2,H^2.$$

C. Stahlschmidt. *Ann. Pharm.* 90, 218; *Pharm. Centr.* 1854, 680; *J. pr. Chem.* 63, 89; *Lieb. Kopp* 1854, 509.

Methylcinchonin.

Gepulvertes Cinchonin entwickelt beim Uebergiessen mit Jodformafer Wärme und wird zu Hydriod-Formecinchonin, aus dessen

wässriger Lösung Silberoxyd Jodsilber scheidet. — Das hierbei in Wasser gelöst bleibende Formecinchonin wird durch Abdampfen als braune Krystallmasse erhalten, welche mit Wasser Oeltropfen abscheidet.

Die Formecinchoninsalze sind schwierig krystallisirbar, lösen sich leicht in Wasser und Weingeist. Die wässrige Base fällt die Salze der Sesquioxyde.

Hydriod-Formecinchonin. — Scheidet sich aus der Lösung in kochendem Wasser beim Erkalten in schönen Nadeln. Wird durch Jodformafer bei 100° nicht verändert, in wässriger Lösung durch Ammoniak, Kali oder Natron nicht zersetzt.

	Bei 100°.		Stahlschmidt.
42 C	252	56,00	55,08
2 N	28	6,22	
27 H	27	6,00	5,89
2 O	16	3,56	
J	127	28,22	29,19
$C^{40}N^2H^{23}(C^2H^3)O^2,HJ$	450	100,00	

Aus salzsaurem Formecinchonin fällen *Chlorquecksilber*, *Chlorgold* und *Zweifach-Chlorplatin* Doppelsalze. Das Platindoppelsalz hält bei 110° 26,73 Proc. Platin im Mittel (Rechn. 26,81 Pt).

Formecinchonidin.

$$C^{38}N^2H^{24}O^2 = C^{36}N^2H^{19}(C^2H^3)O^2,H^2?$$

Stahlschmidt. *Ann. Pharm.* 90, 221; *Pharm. Centr.* 1854, 680; *J. pr. Chem.* 63, 89; *Lieb. Kopp* 1854, 509.

Methylchinidin. Vergl. VII, 1649 unten.

Cinchonidin erwärmt sich beim Uebergiessen mit Jodformafer und wird zu Hydriod-Formechinidin, aus dessen wässriger Lösung Silberoxyd Jodsilber fällt, andererseits wässriges Formechinidin bildend. Dieses lässt beim Abdampfen die Base als braune krystallische Masse.

Hydriod-Formechinidin. — Krystallisirt beim Erkalten der heissbereiteten wässrigen Lösung in weissen glänzenden Nadeln. In der wässrigen Lösung erzeugt Ammoniak milchige Trübung, die durch mehr Ammoniak wieder verschwindet.

			Stahlschmidt.
38 C	228	53,76	53,87
2 N	28	6,60	
25 H	25	5,89	5,92
2 O	16	3,79	
J	127	29,96	29,84
$C^{36}N^2H^{21}(C^2H^3)O^2,HJ$	424	100,00	

Acetcinchonin.

$$C^{44}N^2H^{26}O^4 = C^{40}N^2H^{22}(C^4H^3O^2)O^2.$$

SCHÜTZENBERGER. *Compt. rend.* 47, 235.

Cinchonin wird durch Chloracetyl in salzsaures Acetcinchonin verwandelt, von der Salzsäure wie das Benzoylcinchonin zu trennen.

Halbflüssiges Harz, das brennend, nicht bitter schmeckt. Sättigt ebensoviel Säure, wie das in ihm enthaltene Cinchonin.

Benzoylcinchonin.

$$C^{54}N^2H^{26}O^4 = C^{40}N^2H^{22}(C^{14}H^5O^2)O^2.$$

SCHÜTZENBERGER. *Compt. rend.* 47, 233; *J. pr. Chem.* 75, 125; *Ann. Pharm.* 106, 351; *Chem. Centr.* 1858, 677; *Lieb. Kopp* 1858, 369.

Cinchonin löst sich beim Uebergiessen mit Chlorbenzoyl unter Freiwerden von Wärme und erstarrt nach einigem Erwärmen zur Krystallmasse von salzsaurem Benzoylcinchonin. Man übergiesst dieselbe mit Wasser, decanthirt die Lösung und fällt sie mit Ammoniak, wodurch das Benzoylcinchonin als weiches, beim Erkalten erhärtendes Harz gefällt wird.

Weisses amorphes geschmackloses Harz.

			SCHÜTZENBERGER.
54 C	324	78,64	78,47
2 N	28	6,79	
28 H	28	6,79	6,98
4 O	32	7,78	
$C^{30}N^2H^{22}(C^{14}H^5O^2)O^2$	412	100,00	

Schmilzt auf Platinblech, *verbrennt* und verflüchtigt sich dabei theilweis. Entwickelt beim *Erhitzen* mit *Kalknatronhydrat* Benzol.

Löst sich nicht in *Wasser*. — Bildet sehr lösliche *Salze*.

Chlorplatin-salzsaures Benzoylcinchonin. Bei 140°.			SCHÜTZENBERGER.
54 C	324	39,27	38,97
2 N	28	3,39	
30 H	30	3,63	3,84
4 O	32	3,89	
6 Cl	213	25,83	
2 Pt	197,4	23,99	23,94
$C^{40}N^2H^{22}(C^{14}H^5O^2)O^2,2HCl,2PtCl^2$	824,4	100,00	

Benzoylcinchonin löst sich in *Weingeist* und *Aether* nach allen Verhältnissen.

Sauerstoffbromstickstoffkern $C^{40}N^2BrH^{21}O^2$.

Bromcinchonin.

$$C^{40}N^2BrH^{23}O^2 = C^{40}N^2BrH^{21}O^2,H^2.$$

LAURENT. *Compt. rend.* 20, 1586; *N. Ann. Chim. Phys.* 24, 307; *Ann. Pharm.* 69, 9; *J. pr. Chem.* 46, 52.

Broma-cinchonine. Cinchonine bromée. — Nach LAURENT = $C^{38}N^2BrH^{21}O^2$.

Man übergiesst feuchtes 2-fach-salzsaures Cinchonin mit Brom, wäscht nach einigen Minuten das überschüssige Brom mit Weingeist fort und kocht das rückbleibende Salzgemenge mit wenig Weingeist, welcher salzsaures und Hydrobrom-Bromcinchonin aufnimmt, die gleichen fast unlöslichen Salze des Anderthalb-Bromcinchonins zurücklässt. Aus der weingeistigen Lösung wird das Bromcinchonin durch Zusatz von Ammoniak, Kochen bis sich der Weingeist verflüchtigt hat und Erkälten erhalten. Es ist noch durch Umkrystallisiren zu reinigen.

	Krystalle.		LAURENT.
40 C	240	62,02	59,3
2 N	28	7,23	
Br	80	20,67	
23 H	23	5,94	5,6
2 O	16	4,14	
$C^{40}N^2BrH^{23}O^2$	387	100,00	

Salzsaures Bromcinchonin. — *Zweifach.* Gleicht dem 2-fach-salzsauren Cinchonin. Hält 15,4 Proc. Chlor (Rechn. = 15,43 Proc. Cl.)

Platinsalz. — Blassgelbes Pulver. Hält nach dem Trocknen bei 50° 24,25 Proc. Platin.

Anderthalb-Bromcinchonin.

LAURENT. *Compt. rend.* 20, 1588; *N. Ann. Chim. Phys.* 24, 309.

Wird beim Einwirken von Brom auf 2-fach-salzsaures Cinchonin neben Bromcinchonin erhalten, und bleibt als salzsaures oder Hydrobrom-Salz in siedendem Weingeist unlöslich zurück. Man kocht diesen Rückstand mit Wasser, zerlegt mit Ammoniak und lässt aus kochendem Weingeist krystallisiren.

Sehr feine, schwach bittere Nadeln. Reagirt alkalisch. — Schmilzt beim Erhitzen, schwärzt sich dann plötzlich unter Aufschäumen.

			LAURENT.
80 C	480	56,27	55,45
4 N	56	6,57	
3 Br	240	28,13	28,80
45 H	45	5,28	5,18
4 O	32	3,75	
$2C^{40}N^2H^{22,5}Br^{1,5}O^2$	853	100,00	

Ist nach LAURENT nicht als ein Gemenge von Brom- und Bibromcinchonin zu betrachten, da heisser Weingeist von ersterem nichts auszieht, auch die Salze sich nicht spalten.

Salzsaures Salz. — Fügt man zu der Lösung in kochendem Weingeist Salzsäure, so scheiden sich beim Erkalten rhombische Tafeln ab. Zweigliedrig. Fig. 50. u' : u = 107 bis 108°. Hält 14,5 Proc. Chlor (Rechn. für 2-fach-salzsaures Salz = 14,2 Proc).

Uebergiesst man den bei Darstellung von Anderthalb-Bromcinchonin erhaltenen, in kochendem Weingeist unlöslichen Rückstand, welcher ein Gemenge von salzsaurem mit Hydrobrom-Salz darstellt, mit ammoniakalischem Weingeist und fügt zur sogleich erfolgenden Lösung Salzsäure, so erscheinen beim Er-

kalten kleine rhombische Tafeln (Zweigliedrig. Fig. 50.u' : u = 107 bis 108°), in Wasser, aber sehr wenig löslich in kochendem Weingeist. Diese halten 43,60 Proc. C, 4,47 H, gleiche Atome Salzsäure und Hydrobrom und sind daher *Bichlorobromhydrate de Cinchonine sesquibromée*, $C^{40}N^2Br^{1,5}H^{22,5}O^2,HCl,HBr$. LAURENT.

Das *salpetersaure Salz* bildet glänzende Nadeln, schwerlöslich in Wasser und Weingeist; das *Platinsalz* blassgelben Niederschlag, der bei 100° 23 Proc. Platin hält. (Rechn. = 22,2 Proc. Pt), doch gibt nach LAURENT (*Compt. rend.* 20, 1588) der Niederschlag bei 180° 2 At. Wasser ab.

Sauerstoffbromstickstoffkern $C^{40}N^2Br^2H^{20}O^2$.

Bibromcinchonin.

$$C^{40}N^2Br^2H^{22}O^2 = C^{40}N^2Br^2H^{20}O^2,H^2.$$

LAURENT *Compt. Chim.* 1849, 312; *Ann. Pharm.* 72, 305.
H. STRECKER. *Ann. Pharm.* 123, 379.

Man übergiesst salzsaures Cinchonin mit überschüssigem Brom und wenig Wasser, erwärmt zur Vollendung der Reaction und zum Austreiben des überschüssigen Broms, verdünnt mit Wasser, kocht, filtrirt, fügt Weingeist zu, kocht von Neuem und neutralisirt mit Ammoniak, wo beim Erkalten das Bibromcinchonin anschiesst. LAURENT. STRECKER entfernt das überschüssige Brom durch wenig Weingeist, löst den Rückstand in kochendem Weingeist, fügt Ammoniak zu und lässt krystallisiren.

Farblose, blätterartige Nadeln. Rechtsdrehend. LAURENT.

			LAURENT.	STRECKER.
40 C	240	51,50	51,20	
2 Br	160	34,34	34,00	33,2
2 N	28	6,01		
22 H	22	4,72	4,40	
2 O	16	3,43		
$C^{40}N^2Br^2H^{22}O^2$	466	100,00		

Verliert bei 160° kein Wasser, schwärzt sich bei 200° unter Aufblähen und bildet in Kali lösliche, durch Säuren in braunen Flocken fällbare Substanz. LAURENT. — Scheidet beim Kochen mit weingeistigem *Kali* Bromkalium, mit Weingeist und *Silberoxyd* Bromsilber ab, Oxycinchonin bildend. STRECKER.

Verbindungen. Mit Wasser. Die (weingeistige?) Lösung von Bibromcinchonin mehrere Tage in offenen Gefässen hingestellt scheidet stecknadelknopf-grosse Octaëder mit quadratischer Grundfläche ab, welche bei 160° 4,2 Proc. = 2 At. Wasser (Rechn. = 3,72 Proc. HO) verlieren. LAURENT.

Löst sich nicht in Wasser.

Salzsaures Bibromcinchonin. — $C^{40}N^2Br^2H^{22}O^2,2HCl$. Scheidet sich aus der kochenden Lösung beim Erkalten in rhombischen Tafeln, deren 4 spitze Winkel abgestumpft sind. — Isomorph mit

salzsaurem Anderthalb-Bromcinchonin. u : u' = 104 bis 105°; p : i = 137°. LAURENT.

Bibromcinchonin löst sich wenig in kochendem *Weingeist.*

Sauerstoffchlorstickstoffkern $C^{40}N^2Cl^2H^{20}O^2$.

Bichlorcinchonin.

$$C^{40}N^2Cl^2H^{22}O^2 = C^{40}N^2Cl^2H^{20}O^2,H^2.$$

A. LAURENT. *Compt. rend.* 20, 1588; *N. Ann. Chim. Phys.* 24, 304; *J. pr. Chem.* 46, 52; *Ann. Pharm.* 69, 9; *Lieb. Kopp* 1847 u. 1848, 618.

Chloré-cinchonine. Cinchonine bichlorée.

Lässt man Chlorgas auf wässriges warmes und concentrirtes salzsaures Cinchonin wirken, so scheidet sich salzsaures Bichlorcinchonin als schweres Krystallpulver ab, durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser zu reinigen. Aus der kochenden wässrigen Lösung dieses Salzes fällt Ammoniak Bichlorcinchonin in leichten Flocken, welche aus kochendem Weingeist krystallisiren.

Mikroskopische Nadeln von alkalischer Reaction, die 18,9 Proc. Chlor halten (Rechn. für $C^{40}N^2Cl^2H^{22}O^2$ = 18,83 Cl). Rechtsdrehend.

Liefert beim Destilliren mit Kalihydrat Chinolin. — Bildet mit den Säuren krystallisirbare Salze, denen des Bromcinchonins gleichend und mit ihnen isomorph.

Hydrobrom-Bichlorcinchonin. — Glänzende Nadeln, isomorph mit zweifach-salzsaurem Cinchonin und salzsaurem Bichlorcinchonin. Zweigliedrig. Fig. 50. Dieselben Flächen wie beim Cinchoninsalz, aber durch Vorherrschen von i und p eine 6-seitige Säule bildend, die durch u und u' zugeschärft erscheint. u : u' = 104°; p : i = 137°. Hält 30,2 Proc. Brom, ist also $C^{40}N^2Cl^2H^{22}O^2$,2HBr (Rechn. = 29,79 Proc. Br.) Löst sich schwierig in Wasser.

Salzsaures Bichlorcinchonin. — Zweigliedrig. Figur 50. u' : u = 106°, p : i = 136°5 bis 137°5. — Löst sich wenig in Wasser, in etwa 50 Th. Weingeist.

			LAURENT.
40 C	240	53,33	51,81
2 N	28	6,22	
24 H	24	5,33	5,18
2 Cl	71	15,78	
2 Cl	71	15,77	16,40
2 O	16	3,57	
$C^{40}N^2Cl^2H^{22}O^2$,2HCl	450	100,00	

Salpetersaures Bichlorcinchonin. — Zweigliedrig. Kleine Tetraëder von ungleichseitigen Dreiecken, zwei gegenüberliegende Kanten abgestumpft. Wenig löslich in Wasser.

Platinsalz. — Blassgelbes Pulver, welches nach dem Trocknen bei 100° 2,4 Proc. Wasser bei 180° verliert.

	Bei 100°.			Laurent.
	$C^{40}N^2Cl^2H^{22}O^2$	377	46,71	
	H^2Cl^6	215	26,64	
	2Pt	197	24,41	25,00
	2HO	18	2,24	2,40
$C^{40}N^2Cl^2H^{22}O^2,2HCl,2PtCl^2 + 2Aq.$		807	100,00	

Stammkern $C^{40}H^{28}$.

Blaues Galbanumöl.

$$C^{40}H^{30}O^2 = C^{40}H^{28},H^2O^2.$$

Mössmer (u. Hlasiwetz). *Wien. Acad. Ber.* 43, 477; *Ann. Pharm.* 119, 257; *J. pr. Chem.* 86, 159; *Krit. Zeitschr.* 4, 512; *Chem. Centr.* 1861, 673; *Répert. Chim. pure* 3, 462; *Lieb. Kopp* 1861, 687.

Bei der trocknen Destillation von gereinigtem Galbanumharz werden Wasser, grünblaues Oel und Umbelliferonkrystalle erhalten, von denen das Oel durch wiederholtes Auskochen mit Wasser, zuletzt mit sehr verdünnter Kalilauge befreit wird. Man entwässert das Oel durch Erhitzen auf 110° im Luftstrom, rectificirt und verwirft das zu Anfang und zuletzt übergehende.

Rein blaues, dickflüssiges Oel, von der Farbe des Kupferoxydammoniaks. Kocht bei 289°. Erstarrt nicht in der Kälte. Riecht schwach gewürzhaft, schmeckt kratzend und sehr bitter.

			Mössmer. Mittel.
40 C	240	83,91	83,75
30 H	30	10,49	10,44
2 O	16	5,60	5,81
$C^{40}H^{30}O^2$	286	100,00	100,00

Verharzt mit *Brom* unter Entwicklung von Hydrobrom. — Wird durch *Salpetersäure* gelbroth, beim Erhitzen dunkler gefärbt. — *Vitriolöl* färbt das Oel braungelb. — Entfärbt sich beim Erwärmen mit *wasserfreier Phosphorsäure* und lässt beim Destilliren damit gelbliches Oel von 250 bis 253° Siedpunct übergehen, welches im Mittel 86,81 Proc. C, 10,76 H und 2,43 O hält, der Formel $C^{80}H^{58}O^2$ (Rechn. 86,66 C, 10,47 H) entsprechend. Also verhält sich das gelbliche Oel zum blauen, wie Vinaether zum Weingeist. — *Natrium* in aufrechtstehender Retorte mit dem blauen Oel gekocht, bis die Farbe des Destillats verschwunden ist, erzeugt ein farbloses Oel von schwachem Kräutergeruch und mildem Geschmack, welches bei 254° siedet, 88,74 Proc. C und 11,24 H hält, der Formel $C^{40}H^{30}$ entsprechend. (Rechn. 88,88 C, 11,12 H). — Das blaue Oel wird durch *Alkalien*, auch durch Destilliren mit *Kalk* nicht verändert. — Es wird durch weingeistiges *Anderthalb-Chloreisen* lichtgrün gefärbt.

Löst sich in *Weingeist* mit tief blauer Farbe.

Harz des Galbanums.

MEISSNER. *N. Tr.* 1, 1, 3.
JOHNSTON. *Phil. Trans.* 1840, 362.
MÖSSMER. *Wien. Acad. Ber.* 43, 477; *Ann. Pharm.* 119, 257.
HLASIWETZ u. BARTH. *Wien. Acad. Ber.* 49, 203; *Chem. Centr.* 1864, 806.

Man befreit Galbanum durch Destilliren mit Wasser vom flüchtigen Oel, trennt das rückbleibende Harz von der aufschwimmenden trüben Flüssigkeit, kocht es mit Kalkmilch und fällt das dunkelgelbe Filtrat mit Salzsäure, wo weissgelbe Flocken niederfallen, durch Waschen, Auflösen in Aether und Verdunsten zu reinigen. MÖSSMER. MEISSNER und JOHNSTON untersuchten das weingeistige, durch Auskochen mit Wasser gereinigte Extract.

Amorphe weissgelbe Flocken, die in der Wärme erweichen und schmelzen. Bleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung als honiggelbe Masse zurück, nicht mehr völlig in Aether löslich. MÖSSMER. Geschmacklos. MEISSNER.

Ber. nach HLASIWETZ.			JOHNSTON. a.	b.	MÖSSMER. Geschmolzen.	
52 C	312	72,56	73,16	73,20	71,60	72,05
38 H	38	8,84	8,47	8,12	8,44	8,00
10 O	80	18,60	18,37	18,68	19,96	19,95
$C^{52}H^{38}O^{10}$	430	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

a auf 66 oder 92°, b 2 Stunden auf 150° erhitzt, wobei 10 Proc. fortgingen. JOHNSTON.

Entwickelt bei der *trocknen Destillation* blaues Oel (VII, 1664), Wasser und Umbelliferon. MÖSSMER. Vielleicht so: $C^{52}H^{38}O^{10} = C^{40}H^{30}O^{2} + C^{12}H^{4}O^{4}$ (Umbelliferon) + 4 HO. HLASIWETZ. — Bildet mit warmer *Salpetersäure* Essigsäure und Kleesäure. — Löst sich in *Vitriolöl* mit dunkelgelbbrauner Farbe, ohne schweflige Säure zu entwickeln. MEISSNER. — Bildet beim Erhitzen der conc. weingeistigen, mit *Salzsäuregas* gesättigten Lösung auf 100° Umbelliferon und eine braune Masse, keinen Zucker. MÖSSMER. — Beim Schmelzen mit *Kalihydrat* entweichen unter Aufschäumen gewürzhafte Dämpfe, im Rückstande finden sich Resorcin (VII, 1666), Oxalsäure und ein oder mehrere flüchtige Fettsäuren. HLASIWETZ u. BARTH.

Löst sich wenig in kalter und heisser *Kalilauge*, letztere bildet eine aufschwimmende Seife, völlig löslich in Wasser. MEISSNER. — Löst sich theilweis in *Schwefelkohlenstoff*, leicht in *Weingeist;* völlig in käuflichem, nicht ganz in absolutem *Aether*. MÖSSMER. Weingeist von 50 Proc. löst das Harz nicht merklich, auch heisses *Terpenthinöl* und *Mandelöl* lösen es kaum. MEISSNER.

Galbanum. Mutterharz. — Von *Galbanum officinale*. Braun und weiss, in der Kälte spröde, in der Wärme zäh, riecht unangenehm, schmeckt scharf und bitter, röthet in Weingeist gelöst Lackmus. — Hält flüchtiges Oel, Harz, Gummi, auch Holzfaser und andere vegetabilische Reste. — Liefert bei der trocknen Destillation Umbelliferon, SOMMER (*N. Br. Arch.* 98, 1), gelbes essigsäurehaltiges Wasser, dann hellgrünes, später blaues, endlich braunrothes Oel, Kohlensäure und Kohlenwasserstoffe. MEISSNER. Liefert mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. Styphninsäure ohne andere Säuren. BÖTTGER u. WILL. Wird von kochender Salpetersäure von 1,34 spec. Gew. heftiger als Ammoniakgummi angegriffen, löst sich rasch und bildet Camphresinsäure. SCHWANERT (*Ann. Pharm.* 128, 128). — Bildet mit Wasser eine Milch, beim Destilliren wird flüchtiges Oel erhalten. PELLETIER (*Bull. Pharm.* 4, 97).

Das *flüchtige Oel des Galbanums* ist farblos, von 0,8842 spec. Gew. bei 9° MÖSSMER, 0,895 FIMKH (*N. Jahrb. Pharm.* 4, 285), 0,912 spec. Gew. MEISSNER, rechts-

drehend, zeigt 160° Siedpunct und ist mit Terpenthinöl isomer. Es röthet sich beim Einleiten von Salzsäuregas und bildet Krystalle; verdünnte Salpetersäure färbt es dunkel ohne in 3 Monaten Krystalle zu erzeugen. Mössmer.

Nachtrag zu Bd. V, 787.

Resorcin.

$$C^{12}H^6O^4 = C^{12}H^6O^2,O^2?$$

Hlasiwetz u. Barth. *Wien. Acad. Ber.* 49, 203; *Ann. Pharm.* 130, 354; *Chem. Centr.* 1864, 806. — *Krit. Zeitschr.* 7, 285.

Bildung. Beim Schmelzen von Guajak-, Galbanum- und Ammoniakharz mit Kalihydrat.

Darstellung. Man schmelzt den in Weingeist löslichen Theil des Galbanumharzes mit 2 bis 3½ Th. Kalihydrat bis die Masse gleichförmig geworden, wobei sich unter starkem Schäumen gewürzhafte Dämpfe entwickeln. Die Schmelze wird sogleich in Wasser eingetragen, mit Schwefelsäure angesäuert und nach dem Erkalten und Filtriren mit Aether wiederholt geschüttelt, welcher das Resorcin aufnimmt. Man verdunstet den Aether und unterwirft den Rückstand der Destillation, wobei anfangs dickflüssiges Oel, dann krystallisch erstarrendes Resorcin übergeht. Es wird entweder durch wiederholtes Rectificiren und Auffangen des zwischen 269 und 279° übergehenden Antheils, oder dadurch gereinigt, dass man in wenig warmem Wasser löst, mit Barytwasser alkalisch macht und mit Aether das Resorcin aufnimmt, wobei fette Säuren an Baryt gebunden zurückbleiben.

Eigenschaften. Farblose rhombische Tafeln oder kurze dicke Säulen, die bei 99° schmelzen und etwas verdampfen, bei 271° ohne Zersetzung sieden. Neutral, geruchlos, schmeckt widrig kratzend süss. Dampfdichte = 4,1, wegen starker Bräunung etwas zu hoch gefunden.

			Hlasiw. u. Barth. Mittel.	Maass.		Dampfdichte.
12 C	72	65,45	65,3	C-Dampf	12	4,9920
6 H	6	5,45	5,7	H-Gas	6	0,4158
4 O	32	29,10	29,0	O-Gas	2	2,2186
$C^{12}H^6O^4$	110	100,00	100,0	Resorcindampf	2	7,6264
					1	3,8132

Isomer mit Hydrochinon (V, 640) und Brenzkatechin (V, 785); homolog mit Orcin (VI, 273).

Verbrennt mit leuchtender Flamme. — Färbt sich an der *Luft* schwach röthlich. — Aus mässig verdünntem wässrigen Resorcin fällt gesättigtes *Bromwasser* weiche Nadeln von *Tribromresorcin* $C^{12}Br^3H^3O^4$, welche sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser und in Weingeist lösen und bei 100° Krystallwasser abgeben. — Wässriges Resorcin färbt sich mit *Ammoniak* an der Luft rosenroth bis braun und lässt beim Verdunsten dunkelblauen,

in Wasser löslichen Rückstand, welchen Säuren röthen. — Es färbt sich mit *Chlorkalk* vorübergehend violett, mit *salzsaurem Eisenoxyd* dunkelviolett bis schwarz, welche Färbung durch Ammoniak unter Fällung von Eisenoxyd verschwindet. — Scheidet aus *alkalischer Kupferlösung* Oxydul, aus *ammoniakalischem Silbersalpeter* Metall.

Resorcin löst sich sehr leicht in *Wasser*, *Weingeist* und *Aether*, auch in *Schwefelkohlenstoff* und *Chloroform*.

Sauerstoffkern $C^{40}H^{26}O^2$.

Guajakharzsäure.

$$C^{40}H^{26}O^8 = C^{40}H^{26}O^2,O^6.$$

Hlasiwetz. *Ann. Pharm.* 112, 182; *Chem. Centr.* 1860, 97; *Lieb. Kopp* 1859, 514.
Hlasiwetz u. v. Gilm. *Wien. Acad. Ber.* 43, 463; *Ann. Pharm.* 119, 266; *J. pr. Chem.* 86, 363; *Krit. Zeitschr.* 4, 499; *Chem. Centr.* 1861, 641; *N. J. Pharm.* 41, 88; *Lieb. Kopp* 1861, 685.
Hlasiwetz u. Barth. *Wien. Acad. Ber.* 49, 1; *Ann. Pharm.* 130, 346; *N. Repert. Pharm.* 13, 193.
Hadelich. *Ueber die Bestandth. des Guajakharzes.* Dissert. Gött. 1862; *J. pr. Chem.* 87, 321; *Krit. Zeitschr.* 6, 104; *Chem. Centr.* 1863, 305; *Chim. pure* 5, 271; *Lieb. Kopp* 1862, 466.

Vorkommen. Im Guajakharz. S. unten.

Darstellung. 1. Man löst 1 Pfd. Harz in Weingeist zum dünnen Syrup, vermischt die durch Koliren geklärte Lösung mit concentrirtem, warmen (aus $^1/_2$ Pfd. Aetzkali bereiteten) weingeistigen Kali und lässt 24 Stunden stehen, wodurch das Gemenge zum Brei erstarrt. Dieser wird durch Pressen zwischen Leinwand, wiederholtes Zerrühren mit starkem Weingeist und Pressen, durch Zerreiben und Auswaschen mit kaltem Wasser gereinigt, in viel kochendem schwachen Weingeist gelöst, durch Erkälten des Filtrats in Krystallen erhalten, dann 2 Mal umkrystallisirt. Das so erhaltene guajakharzsaure Kali liefert durch Zerlegen mit Salzsäure die Guajakharzsäure als weichen klebenden Niederschlag, der gewaschen, in Weingeist gelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen in Krystalle übergeht. Hlasiwetz. — 2. Man kocht das gepulverte Harz $^1/_2$ Stunde mit der Hälfte seines Gewichts an Aetzkalk, den man vorher zur Milch löschte, seiht ab, trocknet den Rückstand und erschöpft ihn im Verdrängungsapparat mit heissem Weingeist. Aus der lichtgelben Tinctur wird durch Abdestilliren des Weingeists, Auflösen des Rückstandes in Natronlauge von 1,3 spec. Gew. und Erkälten guajakharzsaures Natron erhalten, welches man presst, aus natronhaltigem Wasser umkrystallisirt und mit Salzsäure zerlegt. Hlasiwetz u. v. Gilm.

Reinigung. — 1. Durch Umkrystallisiren aus Weingeist. — 2. Durch Umkrystallisiren aus warmer concentrirter Essigsäure. Man wäscht die Krystalle nach einander mit starker, schwächerer

Essigsäure und mit Wasser. — 3. Die mit Wasser bis zur milchigen Trübung versetzte weingeistige Lösung scheidet über Nacht Krystalle aus; ebenso das mit viel Wasser verdünnte weingeistige Kali- oder Natronsalz nach Zusatz von Salzsäure. HLASIWETZ u. v. GILM. Reine Säure bleibt an der Luft farblos, ihre weingeistige Lösung wird durch salzsaures Eisenoxyd rein grasgrün, durch Chlorwasser nicht blau oder grün gefärbt, auch darf ihre mit Wasser zur Milch verdünnte Lösung durch Eintropfen von rother rauchender Salpetersäure nicht blau werden. HLASIWETZ u. v. GILM.

Eigenschaften. Die nach HADELICH wasserhaltigen Krystalle (s. unten) werden durch Schmelzen oder längeres Erwärmen wasserfrei erhalten. — Linksdrehend, $[\alpha]j = 13{,}25^\circ$. HADELICH. Bei raschem Destilliren meist unverändert flüchtig. HLASIWETZ u. v. GILM.

	Getrocknet.		HLASIW. u. v. GILM. Mittel.	HADELICH. Mittel.
40 C	240	72,72	72,53	71,93
26 H	26	7,87	7,91	7,85
8 O	64	19,41	19,56	20,22
$C^{40}H^{26}O^8$	330	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Bei der *trocknen Destillation* wird ein dickes gelbes Oel = Guajakol mit Guajacin und bald herauskrystallisirendem Pyroguajacin erhalten. HLASIWETZ u. v. GILM. — 2. *Verbrennt* auf Platinblech mit leuchtender Flamme ohne Rückstand. — 3. *Salpetersäure* bildet unter heftiger Einwirkung gelbes sprödes Harz, HLASIWETZ u. v. GILM, keine Oxalsäure. HADELICH. — 4. Löst sich in *Vitriolöl* mit Purpurfarbe, Wasser scheidet ein weisses Product aus. — 5. Ihre Lösung in Schwefelkohlenstoff wird durch *Brom* in Bromguajakharzsäure verwandelt, *Chlor* erzeugt reichlich Salzsäure und ein rothes klebriges nicht krystallisirbares Harz. Aehnlich wirkt Fünffach-Chlorphosphor. HLASIWETZ u. v. GILM. Salzsäure bildet beim Einleiten in die weingeistige Lösung keinen Vinester. HADELICH. — 6. Beim Schmelzen mit *Kalihydrat* werden dieselben Producte wie aus Guajakharz erhalten, mit Ausnahme der Alkalien grünenden Säure. HLASIWETZ u. BARTH. — 7. *Chloracetyl* erzeugt ein Substitutionsproduct, welches aus Weingeist in Körnern anschiesst. HLASIWETZ.

Verbindungen. — *Mit Wasser. Einfach-gewässerte Harzsäure.* — Krystallisirt aus Weingeist mit weichen kleinen Warzen und Schuppen von schwachem Vanillegeruch, aus Essigsäure in geruchlosen, spröden Nadeln, aus mit Wasser verdünntem Weingeist in glänzenden dünnen Blättchen. HLASIWETZ u. v. GILM. Rhombische Pyramiden mit zugespitzten Endecken. HADELICH. Schmilzt bei 75 bis 80° und erstarrt bei sofortigem Abkühlen krystallisch, nach dem Erhitzen über den Schmelzpunct harzartig. HLASIWETZ u. v. GILM. Dabei gehen 6,73 Proc. Wasser fort. HADELICH (1 At. = 5,17 Proc.).

Die Säure löst sich durchaus nicht in Wasser. Sie bildet mit den *Basen einfach-* und *halbsaure* Salze und ist demnach 2-basisch,

Hlasiwetz u. v. Gilm, nach Hadelich, welcher ein ¼-saures Bleisalz erhielt, vielleicht 4-basisch. — Die Salze der Alkalien sind krystallisirbar, die der Erden und Metalloxyde amorphe Niederschläge. Halbsaure (neutrale) Salze der Alkalien werden nur bei Ueberschuss an Alkali erhalten. Ihre Lösung setzt, wenn sie vorher gekocht wurde, beim Erkalten einfach-saures Salz ab; die der einfach-sauren Salze zerfällt weiter, ein Gemenge von freier Säure und saurem Salz abscheidend. Die Salze werden durch Mineralsäuren zerlegt. Hlasiwetz u. v. Gilm.

Guajakharzsäure löst sich sehr wenig in kaltem oder warmem *Ammoniakwasser*. Aus wässrigem guajakharzsauren Kali fällt Salmiak die Säure. Hlasiwetz u. v. Gilm.

Guajakharzsaures Kali. — A. *Halb*. — Heisse, mässig starke Kalilauge löst die Harzsäure und scheidet beim Erkalten feine Schuppen des Salzes ab. Conc. Kalilauge erstarrt auf Zusatz der Säure zum Brei, aus dessen Lösung in warmem Weingeist das Salz in Schuppen und Blättchen anschiesst. — Wird auch aus der weingeistigen Säure durch weingeistiges Kali als undeutlich krystallischer Niederschlag gefällt. — Hält bei 100° bald 4, bald 6 At. Wasser, die bei 140° fortgehen; liefert bei der trocknen Destillation weisse Dämpfe, Wasser und wenig brenzliches Oel. — Aus der Lösung in verdünntem Weingeist scheidet sich nach einigem Kochen und Erkälten das 1-fach-saure Salz. Hlasiwetz u. v. Gilm.

	a.		Hlasiw. u. v. Gilm. Mittel.
40 C	240	54,30	54,57
28 H	28	6,33	6,44
2 K	78	17,66	17,28
12 O	96	21,71	21,71
$C^{40}H^{24}K^2O^8 + 4HO$	442	100,00	100,00

	b.		Hlasiw. u. v. Gilm.
40 C	240	52,17	52,33
30 H	30	6,52	6,26
2 K	78	16,99	16,58
14 O	112	24,32	24,83
$C^{40}H^{24}K^2O^8 + 6HO$	460	100,00	100,00

a verlor bei 140° 8,16 Proc. Wasser = 4 At. (Rechn. 8,16 Proc.), b war gleichfalls vorher bei 100° getrocknet. Beide Salze zeigten bei 140° den Kaligehalt des halbsauren Salzes, a = 23,0, b = 22,3 Proc. KO (Rechn. 23,15).

B. *Einfach*. — Krümliche Krystalle, auch durch Zusatz von kohlensaurem Kali zu der in schwachem Weingeist gelösten Säure, Erhitzen und Zufügen von verdünntem Weingeist bis zur Lösung zu erhalten. Zersetzt sich bei längerem Kochen seiner Lösung. — Verliert bei 120° 4,8 Proc. = 2 At. Wasser (Rechn. = 4,66 Proc.) Hlasiwetz u. v. Gilm.

	Bei 100°.		Hlasiwetz u. v. Gilm.
40 C	240	62,17	61,42
27 H	27	6,99	7,20
K	39	10,10	9,83
10 O	80	20,74	21,55
$C^{40}H^{25}KO^8 + 2HO$	386	100,00	100,00

Guajakharzsaures Natron. — A. *Halb.* — Weingeistiges Natron fällt aus der weingeistigen Harzsäure reichlichen Niederschlag. Dieser durch Erhitzen mit Natronlauge und Wasser in Lösung gebracht, krystallisirt bald in glänzenden Blättchen. — Löst sich in einem heissen Gemisch von Wasser mit gleichviel Weingeist und lässt beim Erkalten 1-fach-saures Salz heraus fallen. HLASIWETZ u. v. GILM.

	Bei 100°.		HLASIW. u. v. GILM.
40 C	240	58,29	58,05
28 H	28	6,83	6,84
2 Na	46	11,22	11,47
12 O	96	23,66	23,64
$C^{40}H^{24}Na^{2}O^{8}$ + 4HO	410	100,00	100,00

Das bei 120° getrocknete Salz hält 12,35 Proc. Natrium, ist also wasserfrei (Rechn. 12,30 Proc.).

B. *Einfach.* — Kleine glänzende Blättchen, die nach dem Trocknen bei 100°, bei 120° 4,01 Proc. = 2 At. HO verlieren (Rechn. = 4,86 Proc.). HLASIWETZ u. v. GILM.

	Bei 100°.		HLASIW. u. v. GILM.
40 C	240	64,86	65,01
27 H	27	7,29	7,58
Na	23	6,21	6,14
10 O	80	21,64	21,27
$C^{40}H^{25}NaO^{8}$ + 2HO	370	100,00	100,00

	Bei 120°.		HLASIW. u. v. GILM.
40 C	240	68,18	67,91
25 H	25	7,10	7,62
Na	23	6,53	6,39
8 O	64	18,19	18,08
$C^{40}H^{25}NaO^{8}$	352	100,00	100,00

Guajakharzsaurer Baryt. — Das halbsaure Salz, aus dem Kalisalz durch salzsauren Baryt gefällt, ist amorph, kreideweiss.

			HLASIWETZ u. v. GILM.
$C^{40}H^{24}O^{6}$	312	67,09	
2BaO	153	32,91	32,61
$C^{40}H^{24}Ba^{2}O^{8}$	465	100,00	

Guajakharzsaures Bleioxyd. — *Viertel?* — Man fügt zu kochendem weingeistigen Bleiessig zur vollständigen Fällung ungenügende weingeistige Säure, erwärmt bei Luftabschluss eine Stunde und wäscht durch Decanthiren mit kochendem Weingeist und Wasser. — Weisser Niederschlag, der nach dem Trocknen bei 100° kein Wasser bei 130° verliert. HADELICH.

	Bei 130°.		HADELICH. Mittel.
$C^{40}H^{22}O^{8}$	326	43,94	
4Pb	416	56,06	55,79
$C^{40}H^{22}Pb^{4}O^{8}$	742	100,00	

Guajakharzsäure löst sich in 1,85 Th. *Weingeist* von 90,2 Proc. bei 15° und ebenso reichlich in *Aether*. Sie löst sich in

Schwefelkohlenstoff, *Chloroform*, *Essigsäure*, *Essigäther* und in *Benzol*. HADELICH.

Sauerstoffbromkern $C^{40}Br^4H^{22}O^2$.

Bromguajakharzsäure.

$C^{40}Br^4H^{22}O^8 = C^{40}Br^4H^{22}O^2,O^6$.

HLASIWETZ u. v. GILM. *Ann. Pharm.* 119, 275.

Man tropft Brom zu in Schwefelkohlenstoff gelöster Guajakharzsäure, bis die Flüssigkeit durch karminroth und violett braun geworden ist, und verdunstet im Wasserbade. Die rückbleibenden Krystalle sind mit kaltem Weingeist zu waschen und in viel kochendem Weingeist zu lösen, wo die Säure beim Erkalten schnell wieder herausfällt.

Farblose lockere glänzende kurze Nadeln.

Bei 100°.			HLASIWETZ u. v. GILM. Mittel.
40 C	240	37,15	37,37
4 Br	320	49,39	49,35
22 H	22	3,40	3,76
8 O	64	10,06	9,52
$C^{40}Br^4H^{22}O^8$	646	100,00	100,00

Anhang zu Guajakharzsäure.

1. Guajakbetaharz.

$C^{40}H^{20}O^{12}$ oder $C^{28}H^{14}O^8$.

Wird bei Darstellung von Guajakonsäure (VII, 1574), als in Aether unlöslicher Rückstand erhalten. Diesem entzieht man alle Guajakonsäure durch weiteres Behandeln der mit Sand vermischten Substanz mit Aether, löst in Weingeist, entfärbt mit Thierkohle und fällt durch Eingiessen in Aether. Die braunen Flocken sind durch nochmaliges Lösen und Fällen, zuletzt der weingeistigen Lösung mit Wasser zu reinigen.

Rothbraunes Pulver, bei 200° zur schwarzen Masse schmelzbar. Neutral. Löst sich in Alkalien, durch Säuren fällbar. Die weingeistige Lösung wird durch Bleiessig, nicht durch Bleizucker gefällt. – Löst sich leicht in Weingeist, Essigsäure und Essigvinester, nicht in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol. Hält bei 100° im Mittel 67,81 Proc. C, 5,81 H, auch wenig Stickstoff. HADELICH.

2. Guajakgelb.

HADELICH. *Dissertation. Pag.* 9.

Gelber Farbstoff des Guajakharzes. Von PELLETIER bemerkt.

Kocht man Guajakharzpulver mit Kalkmilch, filtrirt, dampft ab, so dass durch Einwirkung der Kohlensäure sich der meiste Kalk als kohlensaurer und damit die meiste Guajakharzsäure ausscheidet, zieht den Rückstand mit Wasser aus, übersättigt die Lösung mit Essigsäure, filtrirt wieder und lässt 14 Tage oder länger stehen, so schiessen kleine blassbraune Tafeln an. Diese lösen sich

schwierig unter Rücklassung von Harz in viel Wasser, leicht in Aether und Weingeist, aus letzterem bei freiwilligem Verdunsten krystallisirend.

Blassgelbe quadratische Octaëder mit abgestumpften Endecken oder quadratische Tafeln. Geruchlos, bitter und zwischen den Zähnen knirschend. Stickstoffhaltig, neutral und ohne Rotationsvermögen.

Beim Erhitzen im Rohr geht braunes Oel über. — Schmilzt auf Platinblech zur grüngelben Masse unter Wasserverlust und verbrennt dann mit stechendem Dampf. — Löst sich in *Vitriolöl* zur schön blauen Flüssigkeit, die beim Wasseranziehen grün und gelb, durch Erwärmen wieder blau wird. Sie wird durch Zugiessen von Wasser entfärbt. — Löst sich in rauchender *Salpetersäure* mit Orangefarbe, die durch Vitriolöl in Roth übergeht.

Löst sich schwierig in *Wasser*, auch kaum in verdünnter oder kochender conc. *Salzsäure* und wird dadurch nicht zerlegt. — Löst sich leicht in wässrigem *Ammoniak*, *Alkalien* und *alkalischen Erden* mit tiefgelber Farbe, die durch Säuren wieder verschwindet. — Die wässrige Lösung wird nicht durch Metallsalze ausser durch *Bleizucker* und durch Bleiessig gefällt.

Löst sich in *Schwefelkohlenstoff*, *Weingeist*, *Aether* und *Essigvinester* leicht, schwierig in *Chloroform*, *Benzol* und *Terpenthinöl*.

3. Guajakharz.

Brande. *Ann. Chim.* 98, 140. — Wollaston. *Gilb.* 39, 294. —
Buchner. *Repert.* 3, 281. — Pagenstecher. *N. Tr.* 3, 1, 447. —
Taddei. *N. Tr.* 4, 2, 159. — Planche. *J. Pharm.* 6, 16; *N. Tr.* 4, 2, 261; *Berl. Jahrb.* 1820, 16. — Brandes. *Berl. Jahr.* 1821, 143.
Unverdorben. *N. Tr.* 8, 1, 57. — *Pogg.* 8, 481; 16, 369.
Trommsdorff. *N. Tr.* 21, 1, 27.
Fr. Jahn. *N. Br. Arch.* 33, 269.
Schacht. *N. Br. Arch.* 35, 3. — W. Müller. *N. Br. Arch.* 35, 262.
Schönbein. *Pogg.* 67, 97; 73, 489; 75, 351.
Osann. *Pogg.* 67, 372.

Aus *Guajacum officinale* (VIII, 20). Theils von selbst ausfliessend, *Gummi Guajacum, Resina Guajaci nativa*, theils durch Ausziehen des Holzes mit Weingeist gewonnen, *Resina Guajaci*. - Aeusserlich grünlich, innerlich röthlich- und grünlichbraun, zum grauweissen Pulver leicht zerreiblich, durchscheinend, von muscheligem und splitterigem Bruch. Spec. Gew. 1,205 Pfaff, 1,2289 Brande. Wird beim Kauen zähe, das aus dem Holz dargestellte Harz schmilzt in kochendem Wasser. Riecht in Pulverform und beim Erwärmen balsamisch, schmeckt süsslich bitter, scharf und im Schlunde kratzend, doch ist das Harz des Holzes geschmacklos. Buchner. Trommsdorff.

Das Guajakharz hält 71,00 Proc. C, 7,03 H, 21,97 O, aber ist kein einfacher Stoff, sondern hält 1/10 in Aether unlösliches Harz und gelben Farbstoff. Pelletier (*J. Pharm.* 27, 386). Das käufliche hält ausser dem eigentlichen Harz noch Rinde, Holzfaser, Gummi und braunen Extractivstoff. Buchner (*Repert.* 3, 281). Verdunstet man seine Lösung in kaltem Weingeist auf flachen Tellern und erhitzt den Rückstand 12 Stunden auf 120°, so bleibt ein durchsichtiges rubinrothes sprödes Harz mit 68,54 Proc. C, 6,83 H und 24,63 O. Johnston (*Phil. Trans.* 1839, 291).

Es hält in 100 Th. 10,50 Guajakharzsäure (VII, 1667), 70,35 Guajakonsäure (VII, 1574), 9,76 Betaharz, auch Gummi, Holztheile, in Wasser unlösliche fixe Bestandtheile, Guajaksäure (V, 7,99 und VII, 1676) und Guajakgelb (VII, 1671). Hadelich.

Nach Unverdorben hält Guajakharz einen in jeder Menge wässrigen Ammoniaks löslichen Antheil, der sich nicht in kochendem kohlensauren Natron löst und essigsaures Kupferoxyd bei Siedhitze fällt; nebst viel eines zweiten Harzes, welches mit Ammoniak eine theerartige, in Wasser schwerlösliche Ver-

bindung eingeht, die beim Kochen ihr Ammoniak verliert. — JAHN unterscheidet 3 Harze, von denen 2 in die ätherische Lösung übergehen, durch Ammoniak weiter zu trennen.

Nach KOSMANN (*N. J. Pharm.* 38, 82) wird gereinigtes Harz beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure unter Ausscheidung von *Guajaretin* und Bildung von Zucker zerlegt. Diese Beobachtung fand HADELICH weder für das rohe Harz noch für einen seiner Bestandtheile richtig, doch beharrt KOSMANN (*Par. Soc. Bull.* 5, 391) bei der nunmehr dahin modificirten Angabe, Guajakharz liefere mit Säuren eine sehr kleine Menge eines braunen, Kupferoxydkali reducirenden Körpers.

PELLETIER's reines Guajakharz oder *Guajacin* wird durch weingeistigen Bleizucker aus der Tinctur gefällt, dem mit Wasser und Weingeist gewaschenen, mit Hydrothion zerlegten Niederschlage durch Weingeist entzogen. Oder man behandelt weingeistiges Guajakharz mit Bleioxydhydrat, wodurch eine leicht zerlegbare Verbindung entsteht. — Es besitzt im hohen Grade die Eigenschaft sich an der Luft, auch unter lufthaltigem Wasser und unter Wasserstoffentwicklung unter ausgekochtem Wasser zu bläuen, worauf Hydrothion u. a. K. wieder entfärben. PELLETIER (*J. Pharm.* 27, 386).

Aus weingeistiger Guajaktinctur hatten sich beim Stehen zarte weisse Nadelsterne geschieden, Lackmus röthend, schmelzbar und unvollständig unter Zersetzung sublimirbar, LANDERER's *Guajacin*. Sie färben sich im Dampfe der salpetrigen oder conc. Salpetersäure schön grasgrün, mit Chlorwasser hellgrün, ebenso mit Jod, welche Farbe beim Verdampfen des Jods wieder verschwindet. Vitriolöl löst die Krystalle nicht, auch Wasser nicht, aber conc. Salzsäure nimmt einen Theil auf, der durch Alkalien gefällt wird. Aetzkali und kohlensaures Kali sind ohne lösende Wirkung, kochendes Ammoniakwasser löst sie. Die Krystalle lösen sich nicht in kaltem Weingeist und Aether, aber in kochendem, beim Erkalten krystallisirend. LANDERER (*Repert.* 52, 94). Derselbe (*Repert.* 58, 83) erhielt auch aus ammoniakalischer Guajaktinctur lebhaft grüne ammoniakhaltige Säulen, nur unvollständig in Wasser und Weingeist löslich.

Das Guajakholz hält Harz, welches das gleiche Verhalten wie das käufliche Guajakharz gegen Lösungsmittel zeigt, Guajaksäure, Guajacin RIEGEL's Gummi und Salze. Es gibt an kochendes Wasser durch Bleiessig fällbare Guajaksäure (V, 799), dann an Weingeist Harz und Guajacin ab, welche sich beim Verdunsten des Weingeists abscheiden. Dieses *Guajacin* bildet neutrale, bittere und kratzend schmeckende gelbe Warzen, in kochendem Wasser löslich, leichter in Aether. Es bläut sich nicht mit Salpetersäure, was aber das in Weingeist und Aether lösliche Harz thut. RIEGEL (*Jahrb. pr. Pharm.* 14, 243). — Die Guajakrinde hält einen kratzenden Extractivstoff und ein dunkelbraunes sprödes Harz, dessen Tinctur sich nicht mit rauchender Salpetersäure bläut, verschieden vom gemeinen Guajakharz. TROMMSDORFF.

Guajakharz verbrennt mit starkem Gewürzgeruch. — Schmilzt leicht, fängt bei 300° an sich zu zersetzen, lässt bei der *trocknen Destillation* anfangs Wasser vom Geruch des Harzes, dann schwach saures Wasser und gelbes durchdringend riechendes leichtes Oel, endlich dickes gelbbraunes schweres Oel übergehen; es bleibt Kohle. UNVERDORBEN, VÖLCKEL, SOBRERO. Dabei entweichen Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgase. BRANDE. Es wird kein Umbelliferon erhalten. SOMMER.

Rectificirt man das durch trockne Destillation von Guajakharz aus einer eisernen Retorte erhaltene Product, so geht anfangs mit viel Wasser Guajacen (V, 495) über, dem spec. schwereres und dickflüssiges Product, dann krystallich erstarrendes Pyroguajacin (VI, 271) folgt. Beseitigt man durch nochmaliges Rectificiren des mittleren Products die ersten, besonders Guajacen und die letzten, viel Pyroguajacin haltenden Producte, so bleibt ein Oel, welches bei der VI, 272 angegebenen Behandlung die Pyrojaksäure d. Handb., d. i. das Guajacol VÖLCKEL's liefert. Es ist nach HLASIWETZ ein Gemenge zweier homologen Oele von der Formel $C^{14}H^{8}O^{4}$ und $C^{16}H^{10}O^{4}$, deren letzteres auch aus Kreosot (vergl. VII, 608 unten) erhalten werden kann. HLASIWETZ. S. das

Nähere unten. HLASIWETZ' Annahme, das Oel hatte auch Furfurol, wurde von SCHWANERT (*Ann. Pharm.* 116, 285) widerlegt.

Das Guajakharzpulver, die Guajaktinctur, auch das mit Guajaktinctur befeuchtete und wieder getrocknete Papier bläuen sich nicht durch gemeinen, aber durch *ozonisirten Sauerstoff*; sie bläuen sich mit Jod, Brom, Chlor, den Superoxyden des Mangan's, Blei's, Silber's, mit Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Goldoxyd, Uebermangansäure, Chromsäure, Untersalpetersäure, unterchlorigsauren Alkalien, fein vertheiltem Platin, mit salzsaurem Eisen- und Kupferoxyd und rothem Blutlaugensalz. Die blaue Färbung wird durch Erhitzen, sowie durch reducirende Körper aufgehoben, so durch Phosphor, fein vertheiltes Zinn, Eisen, Zink u. a. Metalle, Hydrothion und Selenwasserstoff, schweflige Säure, Eisen- und Zinnoxydulsalze, Blutlaugensalz, Mineralsäuren und Alkalien, auch verschwindet die blaue Farbe freiwillig und je nach der Art des sie erzeugt habenden Stoffs verschieden rasch. Nach öfterem Bläuen und Entfärben verliert die Tinctur ihre Fähigkeit blau zu werden. SCHÖNBEIN.

Auch gewöhnliche Luft bläut, wenn sehr wenig Tinctur im kräftigen Sonnenlichte mit viel Luft geschüttelt wird. SCHÖNBEIN. Die blaue (oder grüne) Färbung tritt nicht im Kohlensäuregase ein, auch im Sauerstoffgase nur bei Zutritt des farblosen oder violetten Lichts, während der Focus des rothen Strahls das Grün wieder zu Gelb reducirt. WOLLASTON. S. auch JODIN (*N. J. Pharm.* (4) 1, 56; *Compt. rend.* 59, 857). Mit Kochsalz gemischte Tinctur wird durch schwache electrische Ströme sogleich gebläut, doch bläut auch rohes, nicht gereinigtes Kochsalz für sich. OSANN. S. auch ARNAUDON (*Cimento* 8, 281; *Lieb. Kopp* 1858, 451); REGIMBEAU (*J. Pharm.* 15, 14), SCHACHT (*N. Br. Arch.* 35, 3), H. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 111, 373).

Das Guajakpulver bläut sich lebhaft beim Zusammenreiben mit Kleber, sofern dieser nicht verdorben ist, und mit Mehlen, welche grössere Menge von Kleber enthalten, nicht mit Stärkmehl, jedoch ist hierbei immer Luftzutritt nöthig. TADDEI. RIDOLFI. — Auch ohne Einwirkung von Licht wird Guajaktinctur gebläut beim Auftröpfeln auf Scheiben folgender frischen Wurzeln: *Cochlearia Armoracia* und *officinalis*, *Brassica Napus*, *Symphytum off.*, *Borago off.*, *Solanum Tuberosum*, *Leontodon Taraxacum*, *Cichorium* (deren Saft auch bläut), *Inula Helenium*, *Arctium Lappa*, *Scorzonera hispanica*, *Glycirrhiza glabra*, *Fumaria offic.*, *Eryngium campestre*, *Daucus Carota*, *Angelica Archangelica*, *Althaea off.*, *Asparagus off.*, *Saponaria off.*, *Rumex Acetosa*, *Iris germanica*, *Nymphaea alba*, *Colchicum autumnale* und *Allium Cepa*. Die meisten dieser Wurzeln verlieren beim Trocknen und zum Theil schon beim Erhitzen auf 100° ihre bläuende Kraft. Die frischen Wurzeln von *Rumex acutus*, *Fragaria Vesca*, *Polypodium Filix Mas* u. a. bläuen nicht. PLANCHE.

Die bläuende Substanz ist durch die ganze Kartoffel verbreitet, doch tritt am Rande und an den Stellen, wo sich Augen befinden, die Bläuung am schnellsten und stärksten ein. Gekochte Kartoffeln bläuen nicht. SCHÖNBEIN (*Pogg.* 75, 357). S. auch SCHACHT, VAN DEN BROEK (*Scheikund. Onderzoek.* 5, 3. Stuck 210 und 5, 6. Stuck 226; Ausz. *Pharm. Centr.* 1850, 635 und 645). Ueber durch *Vinum Sem. Colchici* bewirkte Bläuung s. W. MÜLLER (*N. Br. Arch.* 35, 362).

Das mit kaltem Wasser angemachte arabische Gummi bläut das Guajakpulver, nicht das in heissem Wasser gelöste, Traganthgummi bläut nicht. Aehnlich verhält sich Milch, indem frische bläut, gekochte auch nach dem Erkalten und Einpressen von Luft nicht mehr. PLANCHE.

Guajaktinctur wird durch Wasserstoffhyperoxyd nicht blau gefärbt, aber fügt man zu dem Gemisch noch wenig Platinmohr, so färbt es sich sofort tief blau; wie Platin wirken auch Quecksilber, Gold, Silber und Osmium, Kleber Diastase, Emulsin, Myrosin, Hefe, sowie alle die in Pflanzen- und Thierkörper verbreiteten Stoffe, welche Wasserstoffhyperoxyd (nach I, 581) zerlegen. SCHÖNBEIN (*N. Repert.* 13, 338).

Chlorgas und wässriges Chlor färben Guajakpulver schnell grün, blau und braun, Ammoniak verwandelt das Braun wieder in Grün und färbt sich ebenso. Brande. In Guajaktinctur erzeugt Chlor einen blauen Niederschlag. Derselbe ist Jonas' (*N. Br. Arch.* 69, 20) *Guajakharzsäure* und besitzt die Eigenschaft frische Guajaktinctur rasch zu bläuen. — *Conc. Salpetersäure* löst Guajakharz schon in der Kälte unter Salpetergasentwicklung, viel Oxalsäure und Anderes bildend. Brande. Verdünnte Salpetersäure bläut die Tinctur nur bei Gehalt an salpetriger Säure, Gm., Schacht, *Spiritus nitr. aether.* bläut sogleich, entsäuerter erst nach einigen Minuten. Schacht. — *Vitriolöl* bildet mit dem Guajak schön dunkelrothe Lösung, die durch Wasser violett, durch Weingeist violettblau wird, beim Erhitzen verkohlt die Lösung. Dulong, Trommsdorff, Schiff.

In wässrigem *Ammoniak* löst sich Guajak theilweis zur braunen Flüssigkeit. — Es löst sich noch leichter in wässrigen *Alkalien* und kohlensauren Alkalien, die roth- oder grünbraunen Lösungen werden durch Säuren und durch Metallsalze gefällt.

Guajakharz löst sich beim Schmelzen mit *Kalihydrat* und wenig Wasser erst bei starker Hitze unter Aufschäumen zur gleichartigen Masse, aus welcher Schwefelsäure schwarzen Theer scheidet und Geruch nach flüchtigen Fettsäuren entwickelt, während Protocatechusäure (VII, 1165) oder eine gleich zusammengesetzte Säure, und eine zweite, Alkalien grünende Säure gelöst bleiben. Hlasiwetz u. Barth.

Uebersättigt man die alkalische Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt den Theer ab und schüttelt mit Aether, so nimmt dieser die beiden Säuren auf, welche beim Verdunsten zurückbleiben. Man löst sie in Wasser, fällt mit Bleizucker, zerlegt den gewaschenen Niederschlag unter warmem Wasser mit Hydrothion, filtrirt und verdunstet, wo Protocatechusäure anschiesst, bis die Mutterlauge braun und dickflüssig geworden. Sie erstarrt dann bei sehr langem Stehen zur krümlichen Masse, welche man presst, entfärbt und durch wiederholtes Lösen und Erstarrenlassen reinigt. — So wird ein weisses mehliges Pulver, beim Verdunsten der weingeistigen Lösung ein rissiger Firniss erhalten, nach dem Trocknen bei 150° mit 64,75 Proc. C, 6,39 H. Diese Säure löst sich in Wasser, Weingeist und Aether; ihre wässrige Lösung mit Alkalien der Luft ausgesetzt färbt sich bald dunkel smaragdgrün, sie färbt sich mit salzsaurem Eisenoxyd olivengrün, durch Soda dann schön violettroth. Sie reducirt kaltes ammoniakalisches, und heisses ammoniakfreies salpetersaures Silberoxyd, auch alkalische Kupferlösung. Ihre rothe Lösung in Vitriolöl wird beim Stehen grün, beim Erwärmen gelbgrün, Braunstein färbt sie in der Kälte olivengrün, in der Wärme schmutzigroth. Die Säure zersetzt die kohlensauren Salze, sie ist aus ihrer wässrigen Lösung durch Bleizucker fällbar, doch löst sich der Niederschlag in Essigsäure. Hlasiwetz u. Barth.

Aus Guajaktinctur fällt weingeistiger *Bleizucker* weissen Niederschlag, der sich an der Sonne rasch bläut, aus dem Filtrat fällt Ammoniak einen zweiten Niederschlag. Johnston. Die alkalische Harzlösung fällt *essigsaures Kupferoxyd* nicht. Unverdorben. Die Tinctur reducirt aus *Silbersalpeter* am Lichte Metall. Johnston.

Guajakharz löst sich reichlich mit brauner Farbe in *Weingeist* (auch in *Holzgeist*, welche Lösung sich wie die weingeistige bläut, Schönbein), Wasser trübt die Tinctur milchig, Salzsäure und Schwefelsäure, nicht aber Essigsäure fällen sie. — Löst sich langsam, aber völlig, Trommsdorff, nur theilweis, Brande, in *Aether*. — Löst sich vollständig in *Fuselöl* und *Mylaldehyd*, theilweis in *Baldriansäure* und *Baldrianmylester*. Trautwein. Löst sich vollständig in *Kreosot*. Reichenbach. Kaltes *Terpenthinöl* löst nur eine Spur Guajak, der ungelöste Theil färbt sich blau, dann grün, Trommsdorff, erhitztes löst etwas mehr, die farblose Lösung färbt sich beim Abdampfen blau, roth und gelb. Pfaff. — Löst sich nicht in *fetten Oelen*.

Nachträge zu den früher abgehandelten Producten aus Guajakharz.

1. *Zu Guajacen* (V, 495). — *Guajol* von Völckel. Seitdem von Völckel (*Ann. Pharm.* 89, 348) und v. Gilm (*Ann. Pharm.* 106, 379) untersucht.

Ist durch gebrochene Destillation aus dem Destillat des Guajakharzes das unter 120° Uebergehende ausgesondert, so destillirt man dasselbe wiederholt über Kalk, bis kalte Kalilauge es nicht mehr verändert und weingeistiges Eisenchlorid nicht mehr grünt. — Farblose, stark lichtbrechende, leicht bewegliche Flüssigkeit von 118° Siedpunct, brennendem Gewürzgeschmack und starkem, betäubenden süsslichen Bittermandelgeruch. Hält 71,55 Proc. C, 9,82 H und 18,63 O, der Formel Deville's $C^{10}H^{8}O^{2}$ entsprechend. — Wird durch Salpetersäure zu Oxalsäure, durch Chromsäure zu Essigsäure oxydirt, festes Kalihydrat bildet unter Erwärmen braunes Harz, das sich beim Schmelzen der Masse (ohne Bildung von Angeliksäure, vergl. V, 496) entfärbt. Das Guajacen löst sich nicht in *Ammoniakwasser*, nicht in kalter Kalilauge von 1,25 spec. Gew. und vereinigt sich nicht mit 2fach-schwefligsauren Alkalien. v. Gilm. — Völckel untersuchte unreines Guajacen, dem er die Formel $C^{9}H^{7}O^{2}$ gab.

2. *Guajaksäure* (V, 799). Sie wird aus dem Harz nur in sehr kleiner Menge, zu 1 Decigramm aus 4 Pfd. erhalten, Hadelich.

3. *Guajacol* oder *Pyroguajaksäure* (VI, 272). — Das durch gebrochene Destillation, dann noch nach Völckel's Weise (VI, 272, 2) gereinigte Guajakol ist ein Gemenge zweier homologen Oele von der Formel $C^{14}H^{8}O^{4}$ und $C^{16}H^{10}O^{4}$, deren letzteres auch aus Kreosot (vergl. VII, 608 unten) erhalten werden kann. Es wird durch Schütteln mit starkem Ammoniakwasser oder durch Einleiten von Ammoniakgas in eine wenig gefärbte Krystallmasse verwandelt, die man presst, sogleich in wenig warmem Aether löst und nach dem Erkalten im verschliessbaren Gefässe mit starkem weingeistigen Kali zerlegt. Unter Freiwerden von Ammoniak erstarrt alles zur weissen Krystallmasse, die wieder gepresst, mit Aether gewaschen, im Vacuum getrocknet, dann mit wässriger Oxalsäure oder Schwefelsäure zerlegt wird. Das abgeschiedene Oel ist noch zu waschen und nach dem Trocknen zu rectificiren. Es ist farblos und sehr angenehm riechend.

In einer Retorte zum Sieden erhitzt lässt es bei von 203 bis 230° steigenden Siedpunct Producte übergehen, die anfangs grössere Dichte und kleineren Gehalt an Kohle- und Wasserstoff, dann bei höherem Siedpunct geringeres spec. Gewicht zeigen.

Spec. Gew. bei 13° nach Hlasiwetz.

Partie von 210°	= 1,1171	Partie von 220°	= 1,0894
„ „ 216—218°	= 1,1162	„ „ 220—225°	= 1,0900
„ „ 218°	= 1,1115		

		Hlasiwetz. 205—210°.	216—218°.	219—220°.		
14 C	67,74	67,95	68,61	69,88	16 C	69,56
8 H	6,45	6,93	6,93	7,53	10 H	7,24
4 O	25,81	25,12	24,46	22,64	4 O	23,20
$C^{16}H^{8}O^{4}$	100,00	100,00	100,00	100,00	$C^{16}H^{10}O^{4}$	100,00

Das Kalisalz der Verbindung $C^{16}H^{10}O^{4}$ bildet mit *Chlorphenyl* ein gewürzhaft riechendes Oel, kein Pyroguajacin.

In die Ammoniak- und in die Kaliverbindung gehen beide Oele über, daher letztere mit Oelen von niedrigem Siedpunct bereitet, die Zusammen-

setzung $C^{14}H^{7}KO^{4}$ zeigt. Aus rohem Guajacol in der oben angegebenen Weise und durch Umkrystallisiren aus Weingeist werden weisse Kalisalze erhalten, entweder 1/2 At. oder bei Anwendung von überschüssiger Kalilauge 1 At. Kalium auf 16 At. Kohle haltend.

		Hlasiwetz.			Hlasiw.
$C^{14}H^{7}O^{3}$	58,03		$C^{16}H^{9}O^{3}$	60,84	
KO	23,81	23,33	KO	22,17	22,68
4HO	18,16	18,40	4HO	16,99	
$C^{14}H^{7}KO^{4}$ + 4Aq.	100,00		$C^{16}H^{9}KO^{4}$ + 4Aq.	100,00	

Das 2fach-saure Salz hält 14,75 Proc. Kali, der Formel $C^{32}H^{19}KO^{8}$ + 2 Aq. entsprechend (Rechn. = 14,15 Proc.). Hlasiwetz.

Guajacol reducirt feuchtes Silberoxyd nicht. Schwanert.

Sauerstoffstickstoffkern $C^{40}NH^{19}O^{8}$.

Hydroberberin.

$$C^{40}NH^{21}O^{8} = C^{40}NH^{19}O^{8},H^{2}.$$

Hlasiwetz u. v. Gilm. *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 191.

Darstellung. Man bringt in einen geräumigen Kolben 6 Th. Berberin, 100 Th. Wasser, 10 Th. Vitriolöl, 20 Th. Eisessig, viel granulirtes Zink und einige Stück Platinblech, erhitzt am unteren Ende des Kühlrohrs zum Sieden und unterhält dabei 1 bis 2 Stunden oder bis die Farbe der Flüssigkeit durch dunkelgoldbraun lichtweingelb geworden ist. Man filtrirt, löst etwa ausgeschiedene Krystalle in wenig sehr verdünnter Schwefelsäure, fällt nach dem Abkühlen mit überschüssigem Ammoniak, wäscht den gelbweissen Niederschlag mit Wasser, trocknet, zerreibt und kocht ihn wiederholt mit Weingeist aus. Das in Weingeist schwerlösliche Hydroberberin scheidet sich zum Theil während des Filtrirens, der Hauptmenge nach beim Stehen und Einengen in Krystallen aus, die man durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist reinigt. Oder man versetzt die zinkhaltige Lösung mit überschüssiger gesättigter Kochsalzlösung und zerlegt das ausgeschiedene salzsaure Hydroberberin mit weingeistigem Ammoniak. So werden 3/4 des angewandten Berberins an Hydroberberin erhalten.

Eigenschaften. Farblose oder gelbliche, kleine demantglänzende Körner oder lange flache Nadeln des monoklinen Systems. Verliert bei 100° nicht an Gewicht.

	Bei 100°.		Hlasiwetz u. v. Gilm. Mittel.
40 C	240	70,79	70,66
N	14	4,13	4,14
21 H	21	6,19	6,50
8 O	64	18,89	18,71
$C^{40}NH^{21}O^{8}$	339	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Die Lösungen färben sich beim Stehen an der *Luft* oder bei längerem Kochen gelb. — 2. *Verdünnte Salpetersäure* bildet beim Eintropfen in weingeistiges salzsaures Salz all-

mählich Berberin, in der Wärme werden rothe Dämpfe entwickelt. — 3. *Brom* verwandelt in Schwefelkohlenstoff gelöstes Hydroberberin in Hydrobrom-Berberin. $C^{40}NH^{21}O^{8} + 4Br = C^{40}NH^{17}O^{8},HBr + 3HBr$. — 4. Löst sich in *Vitriolöl* mit gelbgrüner Farbe, die beim Stehen dunkler, durch Chromsäure rothbraun wird. — 5. *Jodvinafer* bildet Hydriod-Vinehydroberberin.

Verbindungen. Löst sich nicht in *Wasser*. — Verbindet sich mit den *Säuren* zu meist gut krystallisirbaren, *einfach*- und *zweifach-sauren* Salzen. Aus ihren Lösungen fällen Ammoniak und Kali die Base in weissen Flocken, die in heissen Flüssigkeiten zum Pflaster zusammenkleben.

Phosphorsaures Hydroberberin bildet grosse rhombische Tafeln.

Schwefelsaures Hydroberberin. — A. *Einfach*. — Aus mit überschüssigem Hydroberberin zum Kochen erhitzter sehr verdünnter Schwefelsäure, deren saure Reaction dadurch nicht aufgehoben wird, scheiden sich farblose haarfeine Büschel und Drusen, die in der Wärme gelb werden, beim Liegen an der Luft, neben Vitriolöl und leichter bei 100° ihr Krystallwasser verlieren.

	Getrocknet.		Hlasiwetz u. v. Gilm.
40 C	240	61,86	59,48 bis 60,16
N	14	3,61	
22 H	22	5,67	5,80 „ 6,10
9 O	72	18,55	
SO^{3}	40	10,31	11,21 „ 12,68
$C^{40}NH^{21}O^{8},HO,SO^{3}$	388	100,00	

Hielt wohl vom folgenden Salz beigemengt.

B. *Anderthalb*. — Aus der Lösung von Hydroberberin in wenig überschüssiger verdünnter Schwefelsäure werden bei freiwilligem Verdunsten glashelle grosse sehr regelmässige Rhomboëder, häufig neben A. erhalten. Diese sind $2C^{40}NH^{21}O^{8},3(HO,SO^{3}) + 8Aq$; sie werden an der Luft matt, rissig und zerfallen bei mässiger Wärme unter Verlust von 8,27 Proc. Wasser (8 At. = 8,02 Proc.) zu citrongelbem wasserfreien Salz. — Wird über 100° dunkler, schmilzt zur glasig erstarrenden Masse, verliert dabei an Gewicht und wird unlöslich in Wasser. Aus der Lösung des Salzes in Wasser schiesst A. an.

	Lufttrocken.		Hlasiw. u. v. Gilm.
80 C	480	53,50	53,48
2 N	28	3,15	
53 H	53	5,90	5,93
27 O	216	24,08	
3 SO^{3}	120	13,37	13,16
$2C^{40}NH^{21}O^{8},3(HO,SO^{3}) + 8Aq.$	897	100,00	

	Getrocknet.		Hlasiwetz u. v. Gilm. Mittel.
80 C	480	58,18	57,94
2 N	28	3,39	
45 H	45	5,45	5,97
19 O	152	18,43	
3 SO^{3}	120	14,55	14,49
$2C^{40}NH^{21}O^{8},3(HO,SO^{3})$	825	100,00	

Das Salz hält 8, nicht 4 At. Wasser, das trockne 45, nicht 47 At. Wasserstoff, wie *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 208 irrthümlich steht. Kr.

C. *Zweifach.* — Die mässig verdünnten Lösungen von A und B werden durch überschüssige Schwefelsäure milchig getrübt, bei grösserer Concentration scheidet sich zähes Harz aus, das sich beim Stehen in Warzen des 2-fach-sauren Salzes verwandelt. Diese lassen sich aus absolutem Weingeist umkrystallisiren.

	Bei 120°.		Hlasiwetz u. v. Gilm. Mittel.
40 C	240	54,92	54,73
N	14	3,22	
23 H	23	5,26	5,61
10 O	80	18,30	
2 SO³	80	18,30	18,59
$C^{40}NH^{21}O^8,2(HO,SO^3)$	437	100,00	

Hydriod-Hydroberberin. — Weisser krystallischer Niederschlag oder farblose Körner, aus Jodkalium und schwefelsaurem Hydroberberin bei Vermischen niederfallend. Löst sich sehr schwer in Wasser.

	Bei 120°.		Hlasiwetz u. v. Gilm. Mittel.
40 C	240	51,37	51,30
N	14	2,99	
22 H	22	4,71	5,02
8 O	64	13,74	
J	127	27,19	27,37
$C^{40}NH^{21}O^8,HJ$	467	100,00	

Hydrobrom-Hydroberberin. — Wie das vorige Salz zu erhalten, dem es gleicht.

Salzsaures Hydroberberin. — Hydroberberin zerfällt in Berührung mit Salzsäuregas zum weissen Pulver, das aus heissem Wasser in Blättchen anschiesst. Die leicht erfolgende Lösung von Hydroberberin in verdünnter warmer Salzsäure erstarrt beim Erkälten zur Gallerte, die sich beim Stehen in schwerlösliche Krystalle verwandelt. Wird aus dem schwefelsauren Salz durch Kochsalz gefällt, aus salzsäurehaltigem Weingeist, der es leichter als Wasser löst, durch Zusatz von Wasser bis zur Trübung, Erhitzen und Hinstellen in kleinen farblosen Tafeln oder Warzen erhalten.

	Bei 100°.		Hlasiwetz u. v. Gilm.
40 C	240	63,91	63,20
N	14	3,73	
22 H	22	5,85	6,12
8 O	64	17,06	
Cl	35,5	9,45	9,44
$C^{40}NH^{21}O^8,HCl$	375,5	100,00	

Salpetersaures Hydroberberin. — Wird schwierig (wegen oxydirender Wirkung der Säure) durch Lösen von Hydroberberin in Salpetersäure, leichter rein erhalten durch Vermischen heisser

sehr verdünnter Lösungen von schwefelsaurem Hydroberberin und salpetersaurem Natron. — Schöne irisirende Blättchen oder rhombische Tafeln, zur silberglänzenden Haut austrocknend.

	Bei 100°.		Hlasiwetz u. v. Gilm.
40 C	240	59,70	59,85
2 N	28	6,96	7,02
22 H	22	5,47	5,81
14 O	112	27,87	27,32
$C^{40}NH^{21}O^{8},HO,NO^{5}$	402	100,00	100,00

Chlorplatin-salzsaures Hydroberberin. — Chlorplatin fällt aus dem wässrigen salzsauren Salze reichlichen Niederschlag, der bei Anwendung heisser weingeistiger Lösung in orangegelben Krystallen erhalten wird. — Löst sich schwer in Wasser und Weingeist, leichter in salzsäurehaltigem Weingeist.

	Bei 100°.		Hlasiwetz u. v. Gilm.
40 C	240	44,03	43,93
N	14	2,56	
22 H	22	4,04	4,44
8 O	64	11,74	
Pt	98,5	18,07	18,14
3 Cl	106,5	19,56	
$C^{40}NH^{21}O^{8},HCl,PtCl^{2}$	545,0	100,00	

Das *essigsaure* Salz bildet grosse Tafeln und Säulen, das *oxalsaure* kleine rhombische Tafeln, das *tartersaure* zu Warzen vereinigte Nadeln.

Hydroberberin löst sich besonders in heissem *Weingeist*, leichter als in kaltem Weingeist in *Schwefelkohlenstoff* und in *Chloroform*, daraus krystallisirend.

Vinehydroberberin.

$$C^{44}NH^{25}O^{8} = C^{40}NH^{18}(C^{4}H^{5})O^{8},H^{2}.$$

Hlasiwetz u. v. Gilm. *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 191.

Aethyl-Hydroberberin.

Wird als Hydriodverbindung durch Erhitzen von zerriebenem Hydroberberin mit überschüssigem Jodvinafer im Wasserbade und Umkrystallisiren des halbzerflossenen Products aus Weingeist erhalten. — Hellgelbe, rhombische Säulen, spröde und bitter, in heissem, schwieriger in kaltem Wasser löslich.

	Säulen.		Hlasiwetz u. v. Gilm.
44 C	264	53,33	52,95
N	14	2,82	
26 H	26	5,25	5,52
8 O	64	12,95	
J	127	25,65	[illegible]
$C^{40}NH^{20}(C^{4}H^{5})O^{8},HJ$	495	100,00	

Papaverin.

$C^{40}NH^{21}O^{8} = C^{40}NH^{19}O^{8},H^{2}$.

G. Merck. *Ann. Pharm.* 66, 125; *Pharm. Centr.* 1848, 939; *N. Br. Arch.* 56, 312; *N. J. Pharm.* 15, 167. — *Ann. Pharm.* 73, 50; *Pharm. Centr.* 1850, 52.

Th. Anderson. *Roy. Soc. Edinb. Trans.* 21, 1, 195; *Chem. Gaz.* 1855, 21; *Ann. Pharm.* 94, 235; *Pharm. Centr.* 1855, 279; *J. pr. Chem.* 65, 233.

Von G. Merck 1848 im Opium entdeckt.

Darstellung. Man fällt den wässrigen Opiumauszug mit Natronlauge, behandelt den Niederschlag, der meist Morphin ist, mit Weingeist, verdunstet die braune Tinctur, löst den Rückstand in verdünnter Säure und versetzt mit (wenig) Ammoniak, wodurch (zu Anfang) ein brauner harziger Niederschlag entsteht. Derselbe wird in verdünnter Salzsäure gelöst und mit essigsaurem Kali versetzt, welches ein dunkles Harz ausscheidet. Man wäscht dasselbe mit Wasser und kocht es mit Aether, aus dem beim Erkalten Papaverin krystallisirt. — Einfacher trocknet man das braune Harz im Wasserbade und versetzt es mit gleichviel Weingeist, wodurch ein schmieriger Syrup entsteht, der bei mehrtägigem Stehen krystallisch erstarrt. Man presst und reinigt durch Umkrystallisiren aus Weingeist mit Hülfe von Thierkohle. So bleibt Narcotin beigemengt, das man durch Auflösen der Krystalle in Salzsäure und Umkrystallisiren des salzsauren Salzes beseitigt. Merck. — Anderson gewinnt das Papaverin aus der bei Darstellung von Morphin, Codein etc. nach VII, 1331 erhaltenen schwarzen Mutterlauge und zwar 1. aus dem papaverinhaltigen Narcotin. Man lässt dasselbe wiederholt aus kochendem Weingeist krystallisiren, wobei das leichter lösliche Papaverin in die Mutterlauge übergeht und aus dieser gemengt mit Narcotin anschiesst. Man zerreibt die zuletzt erhaltenen Krystalle, behandelt sie wiederholt mit kleinen Mengen Essigsäure, so lange diese noch vollständig neutralisirt wird und fällt die filtrirten Lösungen mit Ammoniak (oder Kalilauge). Der erhaltene Niederschlag ist aus kochendem Weingeist umzukrystallisiren, da er ohne dies viel Ammoniak zurückhält (*Chem. Soc.* 15, 446). — 2. Aus dem ebendaselbst durch Bleiessig erhaltenen Niederschlage, welcher Harz, Narcotin und Papaverin hält. Man kocht diesen Niederschlag mit Weingeist aus, verdunstet den Weingeist, löst den Rückstand in Salzsäure, filtrirt vom Harz ab und befördert zum Krystallisiren, wo salzsaures Papaverin anschiesst, salzsaures Narcotin in den Mutterlaugen bleibt. — 3. Auch bei Darstellung von Opianyl nach VII, 380, 3 wird Papaverin gewonnen.

Eigenschaften. Krystallisirt aus Weingeist in weissen, verworren zusammengehäuften Nadeln. Die Lösungen färben rothes Lackmuspapier kaum blau. Ohne besondere Wirkung auf den Organismus. Merck. Zeigt schwaches Rotationsvermögen, wegen Schwerlöslichkeit des Papaverins nicht mit Sicherheit zu bestimmen. Bouchardat u. Boudet (*N. J. Pharm.* 23, 192).

			Merck.	Anderson. Mittel.
40 C	240	70,79	70,59	70,63
N	14	4,13	4,75	4,17
21 H	21	6,20	6,50	6,40
8 O	64	18,88	17,66	18,80
$C^{40}NH^{21}O^{8}$	339	100,00	100,00	100,00

Isomer mit Hydroberberin.

Zersetzungen. 1. Färbt sich beim Uebergiessen mit *Vitriolöl* tief blau, MERCK, purpurfarben. ANDERSON. GUY. Die Lösung wird durch übermangansaures Kali grün, dann schiefergrau. GUY (*Anal. Zeitschr.* 1, 93). — 2. Die ohne Zersetzung erfolgende Lösung von Papaverin in verdünnter *Salpetersäure* färbt sich beim Erwärmen mit überschüssiger concentrirter Salpetersäure unter Freiwerden von rothen Dämpfen dunkelroth und scheidet orangefarbene Krystalle von salpetersaurem Nitropapaverin aus. MERCK. ANDERSON. — 3. *Bromwasser* erzeugt beim Eintropfen in salzsaures Papaverin Hydrobrom-Brompapaverin. ANDERSON. — 4. Die Lösung von salzsaurem Papaverin bräunt sich beim Einleiten von *Chlorgas* und scheidet schmutzig grauen Niederschlag aus, dessen Lösung in kochendem Weingeist beim Erkalten das salzsaure Salz einer chlorhaltigen Base als Harz ausscheidet. ANDERSON. — 5. Papaverin entwickelt beim Erhitzen mit *Natronkalk* eine flüchtige Base, vielleicht Propyl- oder Aethylamin, deren Platindoppelsalz 36,21 Proc. Platin hält. ANDERSON. — 6. Bräunt sich beim Erhitzen mit *Braunstein* (oder *Bleisuperoxyd*), Schwefelsäure und Wasser, und scheidet nach mehrstündigem Kochen braune krystallische Flocken aus. Diese lösen sich in Weingeist, sowie beim Auswaschen mit Wasser und werden aus der wässrigen Lösung durch Schwefelsäure wieder gefällt. MERCK. — 7. Papaverin erzeugt beim Erhitzen mit *Jodvinafer* und Weingeist Hydriod-Papaverin, ohne ein Vinepapaverin zu bilden. Entweder unter Bildung von Weingeist ($C^{40}NH^{21}O^{8} + C^{4}H^{5}J + 2HO = C^{40}NH^{21}O^{8},HJ + C^{4}H^{6}O^{2}$) oder, da auch bei Ausschluss von Wasser ein Theil des Papaverins zur Hydriodverbindung wurde, unter Bildung von Aether ($C^{40}NH^{21}O^{8} + C^{4}H^{5}J + C^{4}H^{6}O^{2} = C^{40}NH^{21}O^{8},HJ + 2C^{4}H^{5}O$). HOW (*Edinb. Roy. Soc. Trans.* 21, 1, 27; *Ann. Pharm.* 92, 336).

Verbindungen. Löst sich nicht in *Wasser*. Seine *Salze* sind meistens schwer löslich in Wasser. MERCK.

Kohlensaures Papaverin wird wie kohlensaures Morphin (VII, 1340) durch kohlensaures Silberoxyd aus dem salzsauren Salz, nicht durch Fällen mit kohlensauren Alkalien, erhalten. HOW (*Chem. Gaz.* 1854, 341).

Schwefelsaures Papaverin ist krystallisirbar. MERCK. — Das *unterschwefligsaure* Salz ist löslich und mit Hydrothion-Ammoniak, wie das Morphinsalz (VII, 1340) zu erhalten. HOW.

Papaverin mit Jod. — a. *Mit 3 At. Jod.* — Krystallisirt bei einigem Stehen von weingeistigem, mit Jodtinctur versetzten Papaverin. — Kleine rectanguläre Säulen, im durchfallenden Lichte dunkelroth, im auffallenden purpurroth. — Wird durch verdünnte Säuren nicht verändert, durch Ammoniak oder Kali unter Ausscheidung von Papaverin zerlegt. Löst sich nicht in Wasser. Löst sich in kochendem Weingeist. ANDERSON.

			ANDERSON.
40 C	240	33,33	33,02
N	14	1,95	
21 H	21	2,92	3,21
8 O	64	8,88	
3 J	381	52,92	52,90
$C^{40}NH^{21}O^{8}$,3J	720	100,00	

b. *Mit 5 At. Jod.* — Beim Verdunsten der von a getrennten Mutterlauge werden Krystalle erhalten, die aus Weingeist in dünnen, röthlichen, im durchfallenden Lichte orangefarbenen Nadeln anschiessen. — Entwickelt beim Erhitzen auf über 100° Jod. Wird durch Ammoniak rasch zerlegt. ANDERSON.

			ANDERSON.
40 C	240	24,64	24,78
N	14	1,43	
21 H	21	2,15	2,59
8 O	64	6,57	
5 J	635	65,21	64,60
$C^{40}NH^{21}O^8,5J$	974	100,00	

Hydriod-Papaverin. — Papaverin löst sich beim Uebergiessen mit Weingeist und Jodvinafer theilweis und vollständig beim Erwärmen im Wasserbade; nach dem Einengen werden Krystalle von Hydriod-Papaverin erhalten. Vergl. oben. Farblose, rhombische Krystalle, die sich bei 100° unter einigem Gewichtsverlust bräunen und dann beim Uebergiessen mit heissem Wasser braunes Harz ausscheiden. — Löst sich leicht in kochendem Wasser, die Lösung wird beim Abkühlen milchig und scheidet Oeltropfen ab, die später zu Nadeln erstarren. Löst sich in Weingeist, in wasserfreiem lösen sich die Krystalle erst beim Kochen. How.

			How.
$C^{40}NH^{20}N^8$	340	72,80	
J	127	27,20	27,02
$C^{40}NH^{21}O^8,HJ$	467	100,00	

Salzsaures Papaverin. — Papaverin löst sich leicht in verdünnter Salzsäure, daraus durch mehr Salzsäure als schweres dickes Oel fällbar. Bei längerem Stehen bilden sich sowohl in diesem Oel, wie in der Flüssigkeit darüber Krystalle, so dass die Oelschicht endlich zum Haufwerk von kurzen Nadeln gesteht. MERCK. Zweigliedrig, hemiëdrisch. Rhombische Säule y, Fig. 53, mit schwacher Abstumpfung der stumpfen Seitenkanten durch p, die auf den scharfen Seitenkanten aufgesetzte Zuschärfung u und das Octaëder *a* in hemiëdrischer Ausbildung. y : y an p = 100°0', KOPP, u : u oben = 119°20' KOPP, *a* : u = 149°15'. PASTEUR. KOPP (*Ann. Pharm.* 66, 127). PASTEUR (*N. Ann. Chim. Phys.* 38, 456). Löst sich sehr wenig in kaltem Wasser. MERCK.

	Bei 100°.		MERCK.
40 C	240	63,91	63,74
N	14	3,72	
22 H	22	5,86	6,07
8 O	64	17,04	
Cl	35,5	9,48	9,42
$C^{40}NH^{21}O^8,HCl$	375,5	100,00	

Salpetersaures Papaverin. — Man zerlegt die heisse Lösung des salzsauren Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd, wo das Filtrat beim Erkalten Krystalle liefert. — Wird aus Salpetersäure und Papaverin nicht rein erhalten, da der kleinste Ueberschuss von Säure die Lösung gelb färbt. MERCK:

			Merck.
40 C	240	59,70	60,94
2 N	28	6,96	
22 H	22	5,47	6,21
14 O	112	27,87	
$C^{40}NH^{21}O^{8},HO,NO^{5}$	404	100,00	

Jodquecksilberkalium fällt Papaverin auch aus verdünnten Lösungen gelbweiss, amorph. Delffs.

Chlorplatin-salzsaures Papaverin. — Wässriges salzsaures Papaverin erzeugt mit Zweifach-Chlorplatin gelben, pulvrigen Niederschlag, der sich nicht in Wasser und Weingeist löst. Merck.

	Bei 100°.		Merck.
40 C	240	44,02	43,71
N	14	2,57	
22 H	22	4,04	4,55
8 O	64	11,74	
Pt	98,7	18,10	17,82
3 Cl	106,5	19,53	
$C^{40}NH^{21}O^{8},HCl,PtCl^{2}$	545,2	100,00	

Papaverin löst sich schwer in kaltem *Weingeist* und *Aether*, leichter in heissem. Merck.

Sauerstoffnitrostickstoffkern $C^{40}NXH^{18}O^{8}$.

Nitropapaverin.

$C^{40}N^{2}H^{20}O^{12} = C^{40}NXH^{18}O^{8},H^{2}$.

Anderson. *Roy. Soc. Edinb. Trans.* 21, 1, 195; *Ann. Pharm.* 94, 237.

Versetzt man die Lösung von Papaverin in verdünnter Salpetersäure mit überschüssiger concentrirter Salpetersäure, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelroth, entwickelt rothe Dämpfe und scheidet salpetersaures Nitropapaverin in orangefarbenen Krystallen aus. Diese zerlegt man mit kochendem wässrigen Ammoniak und lässt die ausgeschiedenen Flocken aus kochendem Weingeist krystallisiren.

Blass rothgelbe Nadeln, die beim Erhitzen 2,29 Proc. Wasser (= 1 At.) abgeben. Reagirt alkalisch.

	Getrocknet.		Anderson.
40 C	240	62,50	62,31
2 N	28	7,29	
20 H	20	5,20	5,21
12 O	96	25,01	
$C^{40}NXH^{18}O^{8}$	384	100,00	

Schmilzt beim *Erhitzen* und verpufft dann. — Zeigt mit *Vitriolöl* nicht die Purpurfärbung des Papaverins. — Entwickelt mit kochender conc. *Kalilauge* Spuren einer flüchtigen Base.

Nitropapaverin löst sich nicht in *Wasser*. — Es neutralisirt die Säuren vollständig und bildet blassrothgelbe Salze, die sich wenig in Wasser lösen. Aus den Lösungen fällt Ammoniak die Base in hellgelben Flocken.

Das *schwefelsaure* Salz bildet kleine Säulen, wenig löslich in Wasser; das *salzsaure* blassgelbe Nadeln, wenig in Wasser, leicht löslich in wässriger Salzsäure und in Weingeist.

Salpetersaures Nitropapaverin. — Gelbe vierseitige Tafeln, im unreinen Zustande orangegelb. Löst sich kaum in kaltem und wenig mehr in kochendem Wasser, leicht in wässrigen Säuren, in Weingeist und Aether.

		Krystalle.		ANDERSON.
40	C	240	53,69	53,68
3	N	42	9,38	
21	H	21	4,69	4,95
18	O	144	32,24	
$C^{40}NXH^{20}O^8,HO,NO^5$		447	100,00	

Chlorplatin-salzsaures Nitropapaverin. — Blassgelber Niederschlag.

				ANDERSON.
40	C	240	40,66	40,47
2	N	28	4,72	
21	H	21	3,55	3,80
12	O	96	16,26	
3	Cl	106,5	18,09	
	Pt	98,7	16,72	16,50
$C^{40}NXH^{20}O^8,HCl,PtCl^2$		590,2	100,00	

Nitropapaverin löst sich in *Weingeist* und *Aether*.

Sauerstoffbromstickstoffkern $C^{40}NBrH^{18}O^8$.

Brompapaverin.

$$C^{40}NBrH^{20}O^8 = C^{40}NBrH^{18}O^8,H^2.$$

ANDERSON. *Roy. Soc. Edinb. Trans.* 21, 1, 195; *Ann. Pharm.* 94, 238.

Man tropft Bromwasser in wässriges salzsaures Papaverin, bis der anfangs wieder verschwindende Niederschlag von Hydrobrom-Brompapaverin bleibt, zerlegt denselben mit Ammoniak und lässt das Brompapaverin aus kochendem Weingeist krystallisiren.

Kleine weisse Nadeln.

				ANDERSON.
40	C	240	57,41	57,23
	N	14	3,34	
20	H	20	4,78	5,02
8	O	64	15,34	
	Br	80	19,13	19,45
$C^{40}NBrH^{20}O^8$		418	100,00	

Löst sich nicht in *Wasser*.

Hydrobrom-Brompapaverin. — Vergl. oben. Gelber, bei Verdünnung weisser Niederschlag, der sich aus kochendem Weingeist als Krystallpulver scheidet. — Schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich. Löst sich nicht in Wasser.

			ANDERSON.
40 C	240	48,09	48,36
N	14	2,80	
21 H	21	4,20	4,35
8 O	64	12,85	
2 Br	160	32,06	32,48
$C^{40}NBrH^{20}O^8,HBr$	499	100,00	

Salzsaures Brompapaverin löst sich wenig in Wasser.

Brompapaverin löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Sauerstoffstickstoffkern $C^{40}N^2H^{22}O^4$.

Chinin.

$$C^{40}N^2H^{24}O^4 = C^{40}N^2H^{22}O^4,H^2.$$

Ueber Cinchonin und Chinin:

PELLETIER u. CAVENTOU. *Ann. Chim. Phys.* 15, 291 u. 337; *Schw.* 32, 413; 33, 62; *J. Pharm.* 7, 49.
GEIGER. *Repert.* 11, 79. — *Mag. Pharm.* 7, 44.
BUCHNER. *Repert.* 12, 1.
PELLETIER u. DUMAS. *Ann. Chim. Phys.* 24, 169; *Mag. Pharm.* 5, 164 und 243.
BAUP. *Ann. Chim. Phys.* 27, 323; *Schw.* 43, 471; *N. Tr.* 10, 2, 130.
O. HENRY u. PLISSON. *J. Pharm.* 13, 268 und 369; *N. Tr.* 15, 2, 59 und 16, 1, 200; *Berl. Jahrb.* 29, 2, 113.
DUFLOS. *Schw.* 42, 306.
MERCK. *N. Tr.* 20, 1, 134.
LIEBIG. *Pogg.* 21, 23. — *Ann. Pharm.* 26, 47; 29, 63.
REGNAULT. *Ann. Pharm.* 26, 11; *J. pr. Chem.* 16, 258. — *Ann. Pharm.* 29, 58.
LAURENT. *N. Ann. Chim. Phys.* 19, 363; *Ann. Pharm.* 62, 98; *J. pr. Chem.* 40, 403; *Lieb. Kopp* 1847 u. 1848, 615.
PASTEUR. *Compt. rend.* 36, 26; *N. J. Pharm.* 23, 123; *J. pr. Chem.* 58, 376; *Pharm. Centr.* 1853, 95; *Ann. Chim. Phys.* 38, 437. — *Compt. rend.* 37, 110; *N. J. Pharm.* 24, 161; *J. pr. Chem.* 60, 129; *Ann. Pharm.* 88, 209; *Chem. Gas.* 1853, 321. — *Compt. rend.* 37, 162; *J. pr. Chem.* 60, 134; *Ann. Pharm.* 88, 211; *Chem. Gas.* 1853, 401. — Sämmtl. Abhandl. im Ausz. *Lieb. Kopp* 1853, 419.
SCHÜTZENBERGER. *Compt. rend.* 46, 894; *J. pr. Chem.* 74, 76. — *Compt. rend.* 46, 1065; *J. pr. Chem.* 74, 227; *Ann. Pharm.* 108, 347; *Chem. Centr.* 1858, 541. — *Compt. rend.* 47, 81; *J. pr. Chem.* 75, 124; *Ann. Pharm.* 108, 350; *Chem. Centr.* 1858, 678. — *Compt. rend.* 47, 233; *J. pr. Chem.* 75, 125; *Ann. Pharm.* 108, 351; *Chem. Centr.* 1858, 677. — *Compt. rend.* 47, 235; *J. pr. Chem.* 75, 254; *Ann. Pharm.* 108, 353; *Chem. Centr.* 1858, 684. Sämmtl. Abhandl. im Ausz. *Lieb. Kopp* 1858, 369.

Nur über Chinin:

ROBIQUET. *Ann. Chim. Phys.* 17, 316; *N. Tr.* 6, 2, 30.
STRATINGH. *Scheikund. Verhandl.* Groningen 1822; *Ausz. Repert.* 15, 139.

Pelletier. *J. Pharm.* 11, 249; *N. Tr.* 11, 2, 140.
Duflos. *Berl. Jahrb.* 27, 1, 100.
Strecker. *Ann. Pharm.* 91, 155; Ausz. *J. pr. Chem.* 62, 445; *Pharm. Centr.* 1854, 661; *N. Ann. Chim. Phys.* 42, 369; *Compt. rend.* 39, 59; *Phil. Mag.* (4), 8, 123; *Lieb. Kopp* 1854, 505.

Chinabars der älteren Chemiker. *Quinine.*

Schon Fourcroy (*Ann. Chim.* 8, 113; 9, 7) unterschied in der Chinarinde einen vom gewöhnlichen abweichenden *harzigen Extractivstoff*; Vauquelin (*Ann. Chim.* 59, 130 und 148) stellte denselben in reinerer Gestalt als *Chinastoff* dar, noch reiner erhielten ihn Gomes (*Edinb. med. and surg. J.* 1811, Art. 420) und Pfaff (*Schw.* 10, 265), Pelletier u. Caventou zeigten, dass dieser Chinastoff je nach der Chinarinde von zweierlei Natur, nämlich entweder Chinin oder Cinchonin sei, und dass die braune oder graue China viel Cinchonin und sehr wenig Chinin, die Königschina viel Chinin und sehr wenig Cinchonin und die rothe China beide Stoffe in etwa gleicher Menge enthalte. Sie erwiesen, durch Sertürner's Entdeckung vom Vorhandensein organischer Salzbasen geleitet, die schon durch frühere Untersuchungen sehr wahrscheinlich gewordene basische Natur dieser Stoffe und untersuchten genauer ihre Verbindungen.

Schützenberger (*Compt. rend.* 47, 235) nimmt nach den Analysen eines Chinins, seines Platinsalzes und seines Benzoylderivates die Existenz eines zweiten Chinins von der Formel $C^{42}N^{2}H^{28}O^{4}$ an. Wird dieses Chinin aus seiner sauren Lösung durch Ammoniak gefällt, so bilden sich nach einigem Stehen unter der Flüssigkeit aus langen Nadeln zusammengesetzte Schuppen, grösser als die Nadeln des gemeinen Chinins. Ein drittes Chinin bilde platte Blättchen.

Vorkommen. In den echten, von verschiedenen Arten der Gattung *Cinchona* stammenden Chinarinden, stets neben grösseren oder kleineren Mengen Cinchonin, in einigen Rinden auch neben Chinidin und Cinchonidin. Es halten im Mittel:

1. Braune oder graue Chinarinden.

Huanoco	0,4	Proc.	Chinin,	1,7	Proc.	Cinchonin.
Loxa	0,35	„	„	0,34	„	„
Pseudoloxa	0,35	„	„	0,66	„	„
Huamalies	0,3	„	„	0,85	„	„
Jaen pallida	0,56	„	„	0,60	„	„

2. Gelbe oder orangefarbene Chinarinden.

Königschina:						
a. plana	2,2	Proc.	Chinin,	0,28	Proc.	Cinchonin.
b. convoluta	1,1	„	„	0,42	„	„
China flava fibrosa	1,05	„	„	0,83	„	„
China flava dura	0,54	„	„	0,48	„	„
Pitayo	1,68	„	„	0,90	„	„

3. Rothe Chinarinden.

China rubra	0,91	„	„	1,05	„	„

Bedeckung der Rinden mit Moos während der Vegetation erhöht den Gehalt an Alkaloïden nach M'Jvor, was de Vrij, welcher in einer jungen mit Moos bedeckten Rinde 8,4 Proc. Alkaloïde fand, bestätigt.

Ausführlichere Angaben s. VIII, 50; s. auch Tabellen über den Gehalt der Chinarinden an Alkaloïden von Pfaff (*Berger's Monographie der Chinarinden*, *J. Chim. méd.* 16, 192); Winckler (*Repert.* 76, 323); Guillermond (*N. J. Pharm.* 44, 124; *Pharm. Viertelj.* 12, 422; *Chem. Centr.* 1864, 239); Wigger u. Drenke (*N. Br. Arch.* 115, 231); eine Zusammenstellung der älteren Angaben s. *Handwörterbuch* 2. Aufl. 2, 2, 989. — Vergl. auch Karsten (*Berl. Acad. Ber.* 1858, 260; *J. pr. Chem.* 74, 66; *Lieb. Kopp* 1858, 364), der den Gehalt an Alkaloïden in ein und derselben Rinde nach Alter und Standort sehr

wechselnd fand. — Ueber ostindische Chinarinden s. Howard (N. Br. Arch. 116, 249); De Vrij (N. Jahrb. Pharm. 14, 243; ferner Pharm. Journ. Trans. 5, 593; 6, 15; Pharm. Viertelj. 14, 221 und 227). Die Blätter der Cinchoneen, besonders die älteren halten Chinin, Anderson (Pharm. Viertelj. 13, 593); die Wurzeln sind reicher an Alkaloïden als die Rinden und halten bis zu 8,66 Proc. De Vrij.

Darstellung von Cinchonin und Chinin. Man kocht irgend eine ächte Chinarinde mit Wasser aus, welches etwas Schwefelsäure oder Salzsäure enthält, presst zwischen Leinwand, kocht den Rückstand mit neuen Mengen angesäuertem Wasser, so lange dieses noch einen bitteren Geschmack annimmt, klärt die vereinigten Decocte, welche neben schwefelsaurem oder salzsaurem Chinin und Cinchonin auch Farbstoff, Gerbstoff, Chinaroth, Chinasäure, Chinidin, Cinchonidin und Kalk enthalten, durch Absitzen und Decanthiren oder durch Filtriren, versetzt sie nach einigem Abdampfen mit soviel Ammoniak, Kali oder Natron, dass sie ganz schwach alkalisch reagiren, oder besser, da ein Ueberschuss dieser Alkalien lösend wirkt, man kocht sie mit überschüssigem Kalkhydrat (oder Bittererde), bringt die kalte Flüssigkeit auf das Filter, wäscht mit wenig kaltem Wasser und trocknet den darauf bleibenden Rückstand, welcher unreines Chinin und Cinchonin ist, und bei Anwendung von Kalk oder Bittererde auch den Ueberschuss derselben in inniger Verbindung mit Farbstoff, Gerbstoff und Chinaroth, und bei Anwendung von Schwefelsäure und Kalk auch Gyps enthält; zieht ihn einige Mal mit kochendem Weingeist von 0,84 spec. Gew. (bei Chinin auch mit schwächerem) aus, filtrirt heiss, destillirt vom Filtrat den meisten Weingeist ab, neutralisirt den Rückstand, welcher noch Chinaroth und andere färbende Theile hält, mit Schwefelsäure, und dampft zum Krystallisiren ab, wo das meiste schwefelsaure Chinin krystallisirt, während ein Theil desselben nebst schwefelsaurem Cinchonin und brauner Materie in der Mutterlauge bleibt. Die von den Krystallen möglichst getrennte Mutterlauge liefert durch Fällen mit kohlensaurem Natron, Lösen des Niederschlages in Weingeist und Einengen Krystalle von Cinchonin.

Eine specielle Darstellungsweise. Man übergiesst 1 Kilogr. grobes Pulver von *China Calysaya* mit Wasser und 60 Gramm Salzsäure, erhitzt am folgenden Tage zum Sieden und kocht 2 Stunden. Ein 2. und 3. Absud werden unter Zusatz von je 30 Gramm Salzsäure dargestellt, ein 4., ohne neue Säure bereitet, dient zum Ausziehen frischer Rinde. Den sauren und heissen Auszügen wird wenig überschüssiges kohlensaures Natron zugesetzt; der Niederschlag auf dichtem Leinen gesammelt, gepresst, getrocknet, zerrieben und 5 oder 6 Mal mit warmem Weingeist von 85° behandelt. Man neutralisirt die Tinctur genau mit Schwefelsäure, filtrirt und destillirt, wo der Rückstand beim Erkalten krystallisch erstarrt. Er wird durch Pressen von der schwarzen Mutterlauge befreit, in warmem Wasser vertheilt, mit 1/2 Th. Beinschwarz vermischt bis zum nächsten Tage hingestellt, dann in 25 Th. kochendem Wasser ver-

theilt, wo rasch Lösung erfolgt und das Filtrat schwefelsaures Chinin in schön weissen Krystallen absetzt (*N. J. Pharm.* 45, 236).

Reinigung des Chinins und Cinchonins. 1. Das schwefelsaure Chinin kann durch wiederholtes Umkrystallisiren, wobei die Farbstoffe in der Mutterlauge bleiben, weiss erhalten werden. — 2. Mit Säuren gereinigte Thierkohle entzieht der wässrigen Lösung beider Salze viel braunen Farbstoff. — 3. Fällt man die schwefelsauren Salze mit überschüssigem Kalk, kocht den getrockneten Niederschlag mit Weingeist aus und filtrirt, so bleibt viel Farbstoff beim Kalk. — 4. Neutralisirt man das beim Destilliren der weingeistigen Lösung zurückbleibende unreine Chinin und Cinchonin mit Salzsäure oder Essigsäure, versetzt im ersteren Falle mit salzsaurem Zinnoxydul, im letzteren mit Bleizucker, so fallen Verbindungen dieser Oxyde mit Farbstoff nieder. Aus dem Filtrat wird durch Hydrothion oder nicht überschüssiges Hydrothion-Alkali das Metallsalz entfernt und das reinere Gemenge von Chinin und Cinchonin durch Alkalien gefällt. — 5. Thonerdehydrat, durch Zusatz von Alaun zu den wässrigen schwefelsauren Salzen und Fällen mit nicht ganz zureichendem kohlensauren Kali gebildet, reisst viel Farbstoff mit nieder. — 6. Das Cinchonin kann durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist gereinigt werden, wobei der Farbstoff in der Mutterlauge bleibt, nach Stoltze besonders bei Gegenwart von etwas Ammoniak.

Trennung des Chinins vom Cinchonin. 1. Das schwefelsaure Chinin ist viel weniger in Wasser löslich und viel leichter krystallisirbar als schwefelsaures Cinchonin, welches in der Mutterlauge bleibt. — 2. Das Chinin ist viel leichter als Cinchonin in kaltem Weingeist löslich, daher schiesst letzteres aus der heiss gesättigten Lösung grösstentheils an, während alles Chinin mit wenig Cinchonin gelöst bleibt; auch löst kalter schwacher Weingeist aus einem Gemisch beider fast nur Chinin. — 3. Chinin ist viel reichlicher in Aether löslich als Cinchonin.

Da käufliches Chininsulfat selbst der besten Fabriken Spuren Chinidin oder ähnl. Basen hält, so verwandeln De Vrij u. Alluard (*N. J. Pharm.* 46, 191) dasselbe zur Reinigung in schwefelsaures Jodchinin, welches Salz sich seiner geringen Löslichkeit wegen leicht von fremden Basen reinigen lässt. Sie zerlegen das schwefelsaure Jodchinin mit wässrigem Hydrothion, fällen die kalte wässrige Lösung mit Natronlauge, waschen das als weiches Harz niederfallende Chinin und trocknen es an der Luft, dann im Wasserbade, wobei es hart und zerreiblich wird.

Die sehr zahlreichen andern Darstellungsmethoden zeigen folgende Eigenthümlichkeiten.

a. *Ausziehen der Rinde.* Um Farbstoff, Gerbstoff, Chinaroth und Chinasäure meist zu entziehen, kocht Badollier (*Ann. Chim. Phys.* 17, 273) die Rinde vorher mit kalihaltigem Wasser aus und beseitigt diesen Auszug. Aehnlich verfährt Cassola (*J. Pharm.* 16, 167; *Br. Arch.* 30, 296); auch Scharling (*Pogg.* 24, 182) und neuerdings Herring (*Dingl.* 182, 211; *J. pr. Chem.* 69, 505); doch geht so Chinin und Cinchonin verloren, da sie etwas in Alkalien

löslich sind, STOLTZE, falls man nicht mit HERRING sie aus dem alkalischen Auszuge zu gewinnen sucht. GILBERT zieht mit Ammoniak aus, STOLTZE (*Schw.* 43, 457), auch BISCHOFF (*Mag. Pharm.* 27, 135) mit Kalkwasser, welcher Letztere dann aus dem Kalkauszuge Chinasäure gewinnt.

Die Menge der zum Ausziehen vorgeschriebenen Salz- oder Schwefelsäure beträgt meist 3 bis 5 Proc. der Rinde, doch finden sich auch Vorschriften mit 1 und solche mit 30 Proc. Zu viel angewandte Säure kann durch Kreide abgestumpft werden, wobei viel Farbstoff niederfällt. HENRY wendet auch Holzessig, STRATINGH, um nachher weniger Gyps zu bilden, Schwefelsäure mit Salzsäure zum Ausziehen an. O. HENRY (*J. Pharm.* 21, 212; *Ann. Pharm.* 15, 300) erschöpft mit schwefelsäurehaltigem, VELTMANN (*Schw.* 54, 381) mit salzsäurehaltigem Weingeist. — Da die Säuren bei Siedhitze viel fremde Stoffe aus der Chinarinde lösen, so wird kaltes Ausziehen im Verdrängungsapparate oder Ausziehen bei 50°, STOLTZE, empfohlen. In der Kälte ist 6-maliges Ausziehen nöthig.

b. *Fällung.* Zusatz von salzsaurem Zinnoxydul, um vor der Fällung der Chinabasen die Farbstoffe zu beseitigen, empfiehlt HERMANN (*Mag. Pharm.* 25, 71). PELLETIER u. CAVENTOU entfärben die Mutterlaugen durch Bleizucker, zu gleichem Zweck wendet STRATINGH Alaun an. S. Reinigung 4 u. 5. — Kalkhydrat wird meist zum Fällen angewandt, doch bedingt seine Anwendung, auch die des Kali's und mehr noch die des Ammoniaks, wegen Löslichkeit des Chinins in Kalkwasser und Chlorcalcium Verluste, die bei Anwendung von Aetznatron vermieden werden. CALVERT (*N. J. Pharm.* 2, 388). Oder man filtrirt nach dem Zumischen des Kalkhydrats, sobald die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt. HENRY. GEIGER fällt mit viel überschüssigem kohlensauren Natron, in der entstandenen Flüssigkeit ist Chinin fast unlöslich, während viel Farbstoff gelöst bleibt.

c. *Weitere Behandlung des Niederschlages.* Ist mit Kalk gefällt, so darf der Niederschlag nicht der Luft ausgesetzt werden, damit nicht durch Anziehen von Kohlensäure Farbstoff aus der Kalkverbindung löslich gemacht werde. FRANQUINET (*Repert.* 33, 92). — Auflösen in Säuren (besonders Essigsäure, A. ERDMANN) und nochmaliges Fällen bewirkt eine vorläufige Reinigung, indem Farbstoffe ungelöst bleiben. PESSINA. Salzsäure in ungenügender Menge zugesetzt, lässt den Farbstoff meist ungelöst, welcher auch aus der mit überschüssiger Säure bereiteten Lösung durch vorsichtig zugesetztes (Kali, BISCHOFF, oder) Ammoniak zuerst gefällt wird. RABOURDIN (*N. J. Pharm.* 39, 408).

Oder man kocht den Niederschlag mit Kupfervitriollösung, wodurch die Chinabasen (unter gleichzeitiger Fällung von basischem Kupfersalz) als schwefelsaure Salze in Lösung gehen, entfernt den überschüssigen Vitriol durch Hydrothion und fällt die Basen mit Ammoniak. KLETTE-NORTIER (*N. Br. Arch.* 86, 185). So geht auch Farbstoff mit in Lösung. WITTSTEIN. — Der zum Ausziehen benutzte Weingeist ist bei Chinin kalt, bei Cinchonin heiss abzugiessen. DUFLOS. THIBOUMERY (*N. J. Pharm.* 16, 369) wendet Terpenthinöl oder Steinkohlenöl, HERRING auch Benzol zum Ausziehen an, welche Oele das Chinin aufnehmen und an verdünnte Säuren abgeben. Bei kalkfreien Niederschlägen diene auch heisses fettes Oel. — Kalkhaltige Kohle bedingt bei saurer Lösung Verlust. WINCKLER (*Mag. Pharm.* 19, 258).

LEBOURDAIS (*N. Ann. Chim. Phys.* 24, 65; *Ann. Pharm.* 67, 251; *J. pr. Chem.* 45, 363) kocht 1 Pfd. Calisayarindenpulver mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus und lässt den Auszug durch mit Wasser gewaschene Thierkohle fliessen, wo er farblos und geschmacklos abläuft. Die gewaschene und getrocknete Kohle mit Weingeist von 85 Proc. ausgekocht, giebt an diesen Chinin ab, durch Abdampfen zu gewinnen. — Auch wenn man das weingeistige Chinaextract durch Wasser erschöpft, durch Papier, dann durch mit Salzsäure gereinigte Thierkohle filtrirt, so wird die Flüssigkeit geschmacklos und die Kohle tritt an Weingeist Chinin und Harz ab. Letzteres wird beseitigt, wenn man den wässrigen Auszug vor dem Filtriren mit Bleizucker fällt.

W. Clark (Lond. Journ. of arts Febr. 1860, 94; Polyt. Notizbl. 15, 157; Lieb. Kopp 1860, 382) versetzt den mit säurehaltigem Wasser bereiteten Auszug mit nicht zu überschüssigem Ammoniak oder kohlensaurem Natron, dann mit käuflicher Stearinsäure und kocht, wo die geschmolzene Säure allmählich die Alkaloide aufnimmt und sich mit ihnen als schwarzer Kuchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit abscheidet. Dieser wird nach dem Erkalten abgehoben, durch Kochen mit Wasser gereinigt und mit schwefelsäurehaltigem Wasser, welches die Alkaloide aufnimmt, gekocht. Man neutralisirt die abfiltrirte Flüssigkeit mit Kalilauge, filtrirt den dunklen Niederschlag ab und erhält aus dem Filtrat beim Erkalten schwefelsaures Chinin.

Die Rückstände von Chinarinden, welche zu pharmaceutischen Auszügen dienten, liefern noch Chinin und Cinchonin. Peters (N. Br. Arch. 46, 284). Schlotfeldt (N. Br. Arch. 60, 186). Maillet (N. J. Pharm. 14, 352).

Bestimmung des Chinins und Cinchonins in den Chinarinden. 1. Man erschöpft 10 Gramm grobgepulverte Rinde mit schwefelsäurehaltigem Wasser, versetzt mit überschüssiger Magnesia, verdunstet im Wasserbade zur Trockne, zerreibt den Rückstand und zieht das Chinin mit Aether, darauf das Cinchonin mit Weingeist aus. Die farblosen Auszüge halten fast nur die Alkaloide und färben sich erst beim Abdampfen gelblich, reine Alkaloide mit wenig nicht trennbarem Bitterstoff lassend. C. Claus (Russ. Pharm. Zeitschr. 1, Nr. 24; Pharm. Viertelj. 13, 244). — 2. Man bringt 40 Gramm Rindenpulver mit salzsäurehaltigem Wasser (2 Proc. Salzsäure haltend) befeuchtet in eine Allonge und zieht es so lange mit schwach salzsäurehaltigem Wasser aus, bis dasselbe ohne Farbe und Bitterkeit abläuft, wozu 200 bis 250 Gramm nöthig sind. Die Flüssigkeit wird mit 5 bis 6 Gramm Kalihydrat und 10 bis 15 Gramm Chloroform geschüttelt, ½ Stunde hingestellt, vom Chloroform, welches alles Chinin aufgenommen hat, abgegossen, letzteres wiederholt mit Wasser durch Decanthiren gewaschen und im Wasserbade verdunstet. Der Rückstand hält ausser den Alkaloiden Chinaroth beigemengt, er wird mit verdünnter Salzsäure übergossen, filtrirt und vom mit aufgenommenen Chinaroth durch vorsichtiges Eintropfen von verdünntem Ammoniak befreit. Nach dem Abfiltriren der rothbraunen Flocken fällt mehr Ammoniak aus dem farblosen Filtrat die reinen Alkaloide. Rabourdin (Compt. rend. 31, 782; N. J. Pharm. 19, 11). Cinchonin (falls dieses vom Chloroform aufgenommen wird? Kr.) und Chinin sind dann noch durch Aether zu trennen. Aehnlich verfährt auch Kleist (Pharm. Viertelj. 7, 584), O. Berg (Handwörterb. 2. Aufl. 2, 2, 987), Schacht (N. Jahrb. Pharm. 20, 166). — 3. Man erschöpft 50 Gramm der gepulverten Rinde zuerst mit Weingeist von 0,87 spec. Gew., dann mit verdünnter Salzsäure, wozu mehrere Tage erforderlich, verdunstet den weingeistigen Auszug, übergiesst den Rückstand mit dem sauren Auszuge, engt ein, fällt mit Phosphormolybdänsäure, trocknet den Niederschlag mit Barythydrat gemengt ein, kocht den Rückstand mit Weingeist aus, filtrirt, verdunstet und löst den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure. Die saure Lösung wird mit Ammoniak und Chloroform geschüttelt, welches letztere das Chinin aufnimmt und beim Verdunsten zurücklässt. de Vrij (N. Jahrb. Pharm. 14, 243).

Zur Trennung von Chinin, Cinchonin, Chinidin und einer 4. Base, welche sich in Java-Chinarinden fand (s. unten), neutralisirt man die Lösung in möglichst wenig starkem Weingeist mit Hydriod, filtrirt nach 24 Stunden das als schweres, sandiges Pulver ausgeschiedene Hydriod-Chinidin ab, fügt zum Filtrat Aetznatron bis zur alkalischen Reaction und lässt das Cinchonin auskrystallisiren. Diesem mengen sich bei längerem Stehen blumenkohlartige Krystalle des 4. Alkaloids bei, welche man durch Umkrystallisiren aus Weingeist reinigt. Die Mutterlauge, genau mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, mit Thierkohle entfärbt und erkältet, liefert fast farbloses Chininsulfat. de Vrij.

Andere Prüfungsweisen von Chinarinden: Tilloy (Bull. des scienc. techn. 1828, 17; Ann. Scher. 54, 386); Göbel u. Kerst (Scher. 54, 384);

Trommsdorff (*N. Tr.* 18, 2, 60); Duflos (*Schw.* 62, 310); O. Henry (*J. Pharm.* 16, 754; *Repert.* 37, 120); Marchand (*Pharm. Zeitschr.* 1850, 81; *Lieb. Kopp* 1850, 616); A. Buchner sen. (*Repert.* (3) 8, 145); Winckler (*Jahrb. pr. Pharm.* 25, 133); O. Henry jun. (*N. J. Pharm.* 24, 400; Ausz. *Pharm. Centr.* 1854, 92); Riegel (*N. Br. Arch.* 70, 162); Fagét (*N. J. Pharm.* 37, 13); Glénard u. Guillermond (*Compt. rend.* 47, 831; *N. J. Pharm.* 37, 5); Guillermond (*N. J. Pharm.* 41, 40).

Ueber Auffindung von Chinin im Harn s. Robert (*N. J. Pharm.* 4, 197); Bonnewyn (*N. J. Pharm.* 27, 387); Kletzinsky (*N. Repert.* 2, 567; *Pharm. Centr.* 1854, 239); Herapath (*Phil. Mag.* (4) 6, 171; *J. pr. Chem.* 61, 87). Nur ein Theil des eingenommenen Chinins findet sich im Harn wieder, der grössere wird im Organismus zerstört. Herapath. S. dagegen Briquet (*Compt. rend.* 27, 549).

Das aus der schwefelsauren Lösung durch Fällen mittelst Kali oder Ammoniak erhaltene Chininhydrat ist durch Schmelzen im Vacuum oder längeres Erhitzen auf 120° zu entwässern.

Eigenschaften. Weisse undurchsichtige Masse von krystallischer Oberfläche und concentrisch strahligem Bruche; zur durchsichtigen Flüssigkeit schmelzbar. Wird beim Reiben mit Tuch stark negativ electrisch. Luftbeständig, geruchlos, sehr bitter und fieberwidrig. Bläut rothes Lackmuspapier. Pelletier u. Caventou. Dumas. Linksdrehend, $[\alpha]$ r = 141°,33 bei 25° de Vrij u. Alluard; = 121°,5 bei 22°5 und = 129°,59 bei 16°, also schwächer in warmer wie in kalter Lösung. Säuren verstärken das Rotationsvermögen, doch stellt Ammoniak das ursprüngliche wieder her. Bouchardat (*N. Ann. Chim. Phys.* 9, 213). $[\alpha]$ j in essigsaurer oder schwefelsaurer Lösung = 287°16 bei 24° Temp. (also $[\alpha]$ r = 220°15). de Vrij u. Alluard (*N. J. Pharm.* 46, 192; *Compt. rend.* 59, 201). — Fäulnisswidrig. Robin (*Compt. rend.* 32, 650). Nicht sublimirbar.

Geschmolzen.			Pelletier u. Dumas.	Regnault.	Liebig.	Laurent.	Strecker.
40 C	240	74,07	75,02	73,38	74,09	73,41	74,05
2 N	28	8,64	8,45	8,65			
24 H	24	7,41	6,66	7,65	7,57	7,10	7,50
4 O	32	9,88	10,43	10,43			
$C^{40}N^2H^{24}O^4$	324	100,00	100,00	100,00			

Nach Pelletier u. Dumas $C^{20}NH^{10}O^2$, nach Regnault $C^{40}N^2H^{24}O^4$, nach Laurent $C^{38}N^2H^{22}O^4$. Liebig's Analyse ergab die richtige Formel, welche Regnault dann zu der obigen verdoppelte. Vergl. VII, 1628.

Zersetzungen. 1. Chinin schmilzt im Feuer, bräunt sich, verbrennt mit Flamme und gewürzhaftem Geruch und lässt voluminöse, leicht zerstörbare Kohle. Duflos. Pfaff. Merck. Dabei wird kein Sublimat erhalten. Nesenbeck (*Ann. Pharm.* 6, 319). Bei längerem Erhitzen von Chininhydrat an der Luft sublimirt nach Stratingh ein Theil als gelbes Pulver. — 2. Die Lösungen der Chininsalze bräunen sich im *Sonnenlichte*, Geiger, in einigen Stunden. Pasteur. — 3. Sie werden durch Einwirkung des *electrischen Stroms* heftig angegriffen. Hlasiwetz u. Rochleder. — 4. Schwefelsaures Chinin entwickelt mit wässrigem *salpetrigsauren Kali* Stickgas und wird zu Oxychinin. Schützenberger. — 5. Die Lösung in conc. *Salpetersäure* färbt

sich beim Erhitzen, RIEGEL, ohne Bildung von Pikrinsäure. LIEBIG. — 6. Die Lösung in Vitriolöl färbt *chromsaures Kali* unter Gasentwicklung sogleich dunkelgrün. RIEGEL. EBOLI. — 7. *Uebermangansaures Kali* wirkt schon in der Kälte, vollständiger bei Siedhitze, kohlensaures, salpetersaures Kali und eine besondere Säure erzeugend. CLOEZ u. GUIGNET (*Compt. rend.* 47, 710). Die wässrige, $^1/_4$ bis 1 proc. Lösung von Chinin wird nicht verändert. MONIER. — 8. *Bleisuperoxyd* färbt die schwefelsaure Lösung graubraun, RIEGEL, wie beim Cinchonin angewandt, erzeugt es eine blutrothe bittere Substanz, in Weingeist und Aether, auch ohne Zersetzung mit ihrer Farbe in Schwefelsäure und Salpetersäure löslich, ferner dem Blutroth ähnliche Krystalle, die aus der weingeistigen Lösung bei freiwilligem Verdunsten anschiessen, in Weingeist und Aether mit violetter, in Säuren mit rother Farbe löslich, und endlich als letztes Oxydationsproduct ein saures Gemisch. E. MARCHAND (*N. J. Pharm.* 4, 27). S. auch (*J. Chim. méd.* 20, 363).

9. Chinin nimmt in Berührung mit *Zink* und verdünnter *Schwefelsäure* 2 At. Wasser auf und wird zu Hydrochinin. SCHÜTZENBERGER. — 10. Bildet beim Erhitzen mit *Wasser* im zugeschmolzenen Rohr bei 240 bis 260° Chinolin. REYNOSO (*Compt. rend.* 34, 795).

11. Die farblose (gelbe, GUY) Lösung in *Vitriolöl* färbt sich beim Erhitzen gelbbraun, RIEGEL, *rauchende Schwefelsäure* färbt Chinin gelbgrün, SCHLIENKAMP, Chininschwefelsäure erzeugend, SCHÜTZENBERGER. — Beim Erhitzen für sich oder nach Zusatz von Schwefelsäure und Wasser verhalten sich Chininsalze wie Cinchoninsalze, nur dass statt des Cinchonicins Chinicin erzeugt wird. PASTEUR. — 11a. Wasserfreie *Phosphorsäure* giebt mit Chinin bei 140° lebhaft Gas aus, welches mit blassgelber Farbe brennt und von Wasser wenig verschluckt wird. WERTHEIM.

12. Chinin färbt sich im *Joddampfe* schmutziggelb. DONNÉ. Es verhält sich beim Zusammenreiben mit Jod wie Cinchonin. THOMPSON. PELLETIER's Jodchinin, wie Jodcinchonin zu erhalten, gleicht diesem durchaus, aber hält 69,69 Proc. Chinin, 30,31 Jod (Gleiche Atome = 71,7 Chinin, 28,3 Jod). — Chinin wird durch Zweifach-Jodkalium vollständig gefällt. WAGNER. — Es zersetzt sich mit wässriger *Ueberjodsäure* unter Freiwerden von Jod. BÖDEKER. — Erwärmt man reines oder schwefelsaures Chinin mit gleichviel *Jodsäure* und einigen Tropfen Wasser, so findet explosionsartige Gasentwicklung statt. BRETT (*N. J. Pharm.* 27, 146; *N. Repert.* 4, 329).

Aus Chinin, *Schwefelsäure* und *Jod* wird schwefelsaures Jodchinin erhalten. HERAPATH. S. unten.

14. Chinin nimmt beim Ueberleiten von trocknem *Chlorgase* viel davon auf, färbt sich nach ANDRÉ nach einigen Augenblicken carminroth und wird in Wasser löslich; nach PELLETIER färbt es sich grünlich und giebt dann an kochendes oder kaltes Wasser nur wenig sauer reagirende Substanz ab, während der Rückstand sich wie der aus Chlor und in Wasser vertheiltem Chinin gebildete

verhält. — In Wasser vertheiltes Chinin wird durch Chlor geröthet. André. Pelletier. In 400 Th. schwefelsäurehaltigem Wasser gelöstes Chinin trübt oder färbt sich bei 10 Minuten langem Durchleiten von Chlor nicht mehr. Larocque (*J. Pharm.* 26, 140).

Die Lösung der carminrothen Substanz in Wasser wird durch Ammoniak grün, falls man nicht zu stark erhitzte oder das Chlor zu lange einwirken liess. — Leitet man durch 1 Liter Wasser, in welchem 5 Gramm Chinin vertheilt sind, ¾ bis 1 Stunde Chlorgas, so trübt sich die Flüssigkeit nach vollständiger Lösung des Chinins durch Abscheidung eines weissen Niederschlages, nach 1½ Stunde tritt die grüne Farbe mit Ammoniak nicht mehr ein. Dabei entwickelt sich zu Thränen reizender Geruch. Der weisse Niederschlag wird beim Trocknen bräunlich, er wird durch heisses Wasser zu einer sich auflösenden rothbraunen Materie. Er löst sich schwierig selbst in conc. Säuren, sehr leicht in Alkalien, die Lösung in Weingeist ist sauer und sehr bitter. Von diesem Körper wird bei theilweisem Neutralisiren noch mehr erhalten. André (*Ann. Chim. Phys.* 71, 195). Hiervon abweichend sind Pelletier's Angaben: Leitet man Chlorgas durch in Wasser vertheiltes Chinin, bis es sich gelöst hat, so färbt sich die Flüssigkeit rosa, dann violett und endlich dunkelroth, sie wird durch fortgesetztes Einleiten blasser und setzt eine klebrige Materie ab, von der durch Neutralisiren des sauren Filtrats mit Ammoniak, dann durch Abdampfen noch mehr erhalten wird. In Wasser vertheiltes schwefelsaures Chinin löst sich beim Einleiten von Chlor, wobei die Flüssigkeit gelb, roth und grün wird, dann graue Flocken abscheidet, nach deren Abfiltriren Ammoniak nur wenig fällt. Unterbricht man das Einleiten, wenn sich die Lösung geröthet hat, so fällt Ammoniak denselben klebrigen Niederschlag. Dieser mit kochendem Wasser von Säure befreit und getrocknet, ist zerreiblich, braun, weniger bitter als Chinin, aus der weingeistigen Lösung bei freiwilligem Verdunsten als körniges Pulver niederfallend, welches aus mikroskopischen vierseitigen Säulen zu bestehen scheint. Er löst sich kaum in kaltem, etwas mehr in kochendem Wasser, in heissen verdünnten Säuren, daraus beim Erkalten niederfallend, in verdünntem und absolutem Weingeist. Pelletier (*J. Pharm.* 24, 161; *Ann. Pharm.* 29, 54; *J. pr. Chem.* 14, 180).

Setzt man zu Chininsalzlösung *Chlorwasser*, dann wässriges *Ammoniak*, so scheidet sich ein grüner Niederschlag aus, welcher durch mehr Ammoniak zur schön smaragdgrünen Flüssigkeit gelöst wird. Genaues Neutralisiren färbt die Lösung himmelblau, mehr Säure violett bis feuerroth, Ammoniak stellt die grüne Farbe wieder her. André (*J. Pharm.* 22, 132). Meeson (*Phil. Mag. J.* 1835, 6, 150). Soubeiran u. Henry. So lassen sich (besonders bei Anwendung von ätherischer Chininlösung, Leers) Spuren Chinin erkennen, doch zeigt Chinidin das gleiche Verhalten.

Die grüne Färbung ist nicht durch andere Alkalien statt durch Ammoniak zu erhalten. Sie tritt nicht ein, wenn das Chlorwasser zu lange einwirkte und nicht bei jedem Verhältniss zwischen Chlorwasser und Ammoniak, indem zu wenig Chlorwasser grünweissen Niederschlag, zu viel gelbe Färbung durch Ammoniak entstehen lässt. Brandes. Auch rothgrüne oder braune Färbungen können erscheinen. André.

Löst man 200 Gran Chininsulfat in 80 Unzen Chlorwasser und mischt sogleich 10 Unzen Ammoniakwasser hinzu, so scheidet sich ein grüner Niederschlag aus, gegen 60 Gran betragend; während die Flüssigkeit tiefgrün gefärbt bleibt. Der Niederschlag ist Brandes' u. Leber's Dalleiochin, der die Lösung färbende Stoff ist nicht durch Schütteln mit Aether, überhaupt nicht unverändert abzuscheiden, aber zerfällt beim Verdunsten in Rusiochin, roth, löslich in Weingeist, und in Melanochin, dunkelbraun, unlöslich in Wasser und Weingeist.

a. *Dalleiochin.* — Grünes körniges Pulver, bitter, geruchlos. Hält 56,76 C, 9,26 N, 6,72 H und 25,26 O, kein Chlor ($C^{40}N^{3}H^{27}O^{12}$ = 59,2 C, 10,3 N, 6,6 H. Kr.). Verhält sich beim Erhitzen wie Chinin. Löst sich nicht in kaltem, kaum in kochendem Wasser, leicht mit dunkelrothbrauner Farbe in verdünnten Säuren, durch Ammoniak oder kohlensaures Kali unverändert mit grüner Farbe fällbar. Löst sich leicht in Weingeist, nicht in Aether.

b. *Rusiochin.* — Wird die grüne, vom Dalleiochin abfiltrirte Lösung bei Luftzutritt verdunstet, so bleibt ein dunkelbrauner Rückstand, aus welchem Wasser Salmiak und Rusiochin aufnimmt, Melanochin zurücklassend. Man verdunstet die Lösung, scheidet den Salmiak durch wiederholtes Lösen in Weingeist und erhält durch Verdunsten das Rusiochin als schön dunkelrothe, hygroskopische, bittere Masse. Sie hält 43,51 Proc. C, 6,38 N, 9,49 H und 40,62 O, löst sich in Wasser und Weingeist und ist durch ammoniakalische Kalk- und Barytsalze, durch Bleiessig oder Chlorzinn aus der wässrigen Lösung fällbar.

c. *Melanochin.* — Schwarzbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver. Hält 53,71 Proc. C, 7,45 N, 5,87 H und 32,97 O. Verbrennt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, mit ammoniakalischen Dämpfen. Löst sich in Kali und Ammoniak, nicht in Wasser, Weingeist und Aether. Brandes u. Leber (*N. Br. Arch.* 13, 65; 15, 259). — S. über Chiningrün auch André (*Ann. Chim. Phys.* 71, 198). Köchlin (*Dingl.* 159, 66; *Chem. Centr.* 1861, 224).

Wird wässriges schwefelsaures Chinin nach einander mit *Chlorwasser* und *Blutlaugensalz* versetzt, so entsteht eine dunkelrothe Färbung, die nach einigen Stunden, besonders im Lichte in Grün übergeht. A. Vogel jun. (*Ann. Pharm.* 73, 221). Man übergiesse schwefelsaures Chinin mit Wasser, so dass viel ungelöst bleibt, versetze einige Tropfen der Lösung mit gleichviel conc., salzsäurefreiem Chlorwasser, darauf mit feingepulvertem Blutlaugensalz. Es entsteht rasch hellrosenrothe, dann tiefdunkelrothe Färbung, bei verdünnter Blutlaugensalzlösung wenigstens auf Zusatz von einem Tropfen Ammoniakwasser. Vogel (*Ann. Pharm.* 86, 122; *N. Repert.* 2, 289). Statt des gelben dient auch rothes Blutlaugensalz, statt des Ammoniaks auch Kalk-, Barytwasser, reines, kohlensaures, borsaures oder phosphorsaures Alkali. Livonius Vogel. Kletzinsky (*N. Repert.* 6, 66) versetzt heisses gesättigtes rothes Blutlaugensalz mit dem 5fachen Maass stärksten Chlorwassers, vermischt die Lösung mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction und setzt das Filtrat zu der vorher schon mit Chlorwasser vermischten Chininlösung, wo rothe oder violette Färbung eintritt. — Auch kann man kalt gesättigtes wässriges Blutlaugensalz mit gleichviel Wasser und 1/10 Maass conc. wässrigen kohlensauren Ammoniaks gemischt statt des Blutlaugensalzes anwenden. A. Vogel (*N. Repert.* 6, 65). Die rothe Farbe geht am Lichte in Braun über, sie verschwindet durch Mineralsäuren, weniger leicht durch Pflanzensäuren und ist durch Ammoniak oder Alkalien wieder hervorzurufen. Livonius (*N. Br. Arch.* 77, 6; 82, 287). So ist noch 1/10000 Chinin zu erkennen. Flückiger (*Anal. Zeitschr.* 1, 373).

15. Chinin entwickelt beim Kochen mit sehr conc. *Kalilauge* Wasserstoff und lässt Chinolin übergehen. Gerhardt (*Rev. scient.* 10, 186). Beim Destilliren mit Kalihydrat verhält es sich wie Cinchonin. Gerhardt. Die Zersetzung erfolgt bei 170 bis 180°, bei mässiger Temperatur wird auch ameisensaures Kali gebildet. Wertheim (*Wien. Acad. Ber.* 1849. 1, 263). — Beim Erhitzen mit Natronhydrat wird kein Cyannatrium erzeugt. Rochleder. — 16. Bildet mit *Jodformafer* Hydriod-Formechinin, welches aus kochendem Wasser leicht beim Erkalten anschiesst. Stahlschmidt (*Ann. Pharm.* 90, 218). — 17. Mit *Chloracetyl* und *Chlorbenzoyl* werden Acet- und

Benzoylchinin erhalten, ersteres dem entsprechenden Cinchoninderivat durchaus gleichend. SCHÜTZENBERGER.

Verbindungen. — *Mit Wasser.* — A. *Chininhydrat.* — Das durch Schmelzen im luftleeren Raum entwässerte Chinin wird in Wasser unter Aufnahme von 3 bis 4 Proc. weiss und zerreiblich.

a. *Mit 2 At. Wasser.* — Lässt man frisch gefälltes und ausgewaschenes Chinin unter öfterem Befeuchten an der Luft ausgebreitet liegen, so setzt sich der amorphe Niederschlag langsam in Krystalle um, welche aus ihrer Lösung in warmem Weingeist beim Erkalten wieder krystallisiren und ihr Wasser bei 130° abgeben. VAN HEIJNINGEN (*Scheik. Onderz.* 5, 319; *Lieb. Kopp* 1849, 374).

	Lufttrocken.		VAN HEIJNINGEN.
$C^{40}N^2H^{24}O^4$	324	94,74	
2 HO	18	5,26	5,07
$C^{40}N^2H^{24}O^4 + 2Aq.$	342	100,00	

Dieses Hydrat ist VAN HEIJNINGEN's *Gammachinin*. Es löst sich schwieriger als Chinin in Weingeist und bildet ein vom gewöhnlichen abweichendes einfach-schwefelsaures Salz, welches bei 130° 4,47 Proc. = 2 At. Wasser (Rechn. = 4,61 Proc.) verliert. DE VRIJ (*N. Jahrb. Pharm.* 14, 248) gelang die Darstellung nicht.

b. *Mit 6 At. Wasser.* — Gewöhnliches Chininhydrat. — Man fällt wässrige Chininsalze mit reinem Alkali, wäscht und trocknet den Niederschlag an der Luft. — Lockere, weisse, leicht zerreibliche Masse, die bei 120°, DUFLOS, zum farblosen Oel schmilzt, dabei oder bei 130° ihr Wasser verliert und beim Erkalten zum durchscheinenden Harz, bei vorsichtigem Schmelzen im Vacuum auch krystallisch erstarrt.

	Lufttrocken.		REGNAULT. Bei 130°.	REGNAULT. Geschmolzen.	VAN HEIJNINGEN. Bei 110—130°.
$C^{40}N^2H^{24}O^4$	324	85,72			
6 HO	54	14,28	13,46	14,19	14,27
$C^{40}N^2H^{24}O^4 + 6Aq.$	378	100,00			

Nach KISSELING (*Pharm. Viertelj.* 8, 339) verliert gefälltes und lufttrocknes Chinin bei 100° 3,92 Proc. Wasser, dann halte es 7,16 Proc. Stickstoff, sei also das Hydrat mit 6 At. Wasser (Rechn. 7,41 Proc. N). Bei 100 bis 150° verliere es noch 1,92 Proc. an Gewicht, theilweise wohl verflüchtigtes Chinin, und schmelze bei etwa 196°. — Fällt man nach HANAMANN (*Pharm. Viertelj.* 12, 526) die völlig erkaltete Lösung von schwefelsaurem Chinin in schwefelsäurehaltigem Wasser mit Ammoniak, wäscht und lässt an der Luft trocknen, so erhält man ein sehr leicht schmelzbares, zur glasigen farblosen Masse erstarrendes Pulver, welches bei 120° 20 Proc. Wasser verliert. Fällt man heiss, so ballt der Niederschlag zusammen, wird glasig, nach dem Trocknen hornartig und verliert bei 120° 8,75 Proc. Wasser. S. auch WITTSTEIN (*Pharm. Viertelj.* 12, 258). — Nach MAGOUTY (*J. Chim. méd.* 16, 244) wird Chinin bei 60° wasserfrei, nach DUFLOS verliert das durch Alkalien gefällte Hydrat durch Schmelzen bei 120° 4½ Proc. Wasser.

Krystallisirtes Chininhydrat schiesst aus der Lösung in Weingeist von 40 bis 42° B. beim Verdunsten an trockner kalter Luft in seidenglänzenden Nadelbüscheln an, während beim Verdunsten einer Lösung in Weingeist von 38° B., sofern der Rückstand all-

mählich wasserreicher wird, oder beim Vermischen der weingeistigen Lösung mit Wasser amorphes Chininhydrat erhalten wird, welches zum durchsichtigen bei 90° schmelzenden Harz austrocknet PELLETIER, CAVENTOU, DUMAS. Aus absolutem Weingeist erhielt VAN HEIJNINGEN Harz mit wenig Krystallen. Aus der heissen etwas ammoniakhaltigen wässrigen Lösung schiessen bei längerem Stehen feine Nadeln an. LIEBIG. VAN HEIJNINGEN. Auch DUFLOS u. MAGOUTY erhielten, ersterer aus Weingeist, letzterer aus Wasser Krystalle. S. auch das Verhalten der Salze gegen kohlensaures Ammoniak.

Chinin löst sich in 364 Th. kaltem *Wasser*, DUFLOS, in 480 Th. Wasser von 18¾°, ABL, in 200 Th., PELLETIER u. CAVENTOU, 267 Th., DUFLOS, kochendem Wasser. Löst sich leicht in salmiakhaltigem Wasser. CALLOUD.

Verbindet sich nicht mit *Schwefel*. PELLETIER. — Die Lösung in 30 bis 35 Th. warmem *Schwefelkohlenstoff* zeigt sich am folgenden Tage zur durchsichtigen, sehr festen Gallerte erstarrt. LEPAGE (*N. Br. Arch.* 97, 240).

Chinin, besonders frisch gefälltes ist nicht unlöslich in wässrigen *Alkalien* und wässrigem *Ammoniak*. Doch wird nach DUFLOS wässriges Chinin durch reine, einfach- und zweifach-kohlensaure Alkalien gefällt, also ist vielleicht die Gegenwart der Säure von Einfluss. — Löst sich in 2146 Th. Kalkwasser. CALVERT.

Mit Säuren. — Chinin neutralisirt die Säuren vollständig und bildet *einfach-* und *zweifachsaure* Salze. Diese sind meist leichter krystallisirbar, weniger in Wasser löslich als die Cinchoninsalze, schmecken stark bitter und zeigen oft Perl- oder Seidenglanz. Sie werden durch sämmtliche Alkalien, durch kohlensaure Alkalien, durch Kalkhydrat und Bittererde, auch durch reines und kohlensaures Ammoniak gefällt, wobei sich das Chininhydrat in weissen Flocken abscheidet. Der durch Kali, Ammoniak oder kohlensaures Kali erzeugte Niederschlag ist pulvrig, auch bei Ueberschuss des Fällungsmittels nicht krystallisch und nicht erheblich löslich, nur bei Anwendung des schwefelsauren Salzes löst Ammoniak den Niederschlag leicht. v. PLANTA. Das aus kaltem wässrigen Sulfat gefällte Chininhydrat löst sich weit leichter in überschüssigem Ammoniak, wie eine der übrigen Chinabasen; das aus conc. Salzlösungen in Klumpen ausgeschiedene Hydrat wird schwierig gelöst. KERNER (*Anal. Zeitschr.* 1, 162). Kohlensaures Ammoniak fällt aus schwefelsaurem Chinin erst nach Stunden Krystallnadeln, aus dem salzsauren und essigsauren Salze dichtes Pulver, das sich im Ueberschuss des Fällungsmittels löst und nach einer Stunde in Nadeln wieder erscheint. v. PLANTA. Chinin treibt beim Kochen mit Ammoniaksalzen Ammoniak aus. MAGOUTY. — Zweifach-kohlensaures Natron fällt aus conc. Chininsalzen sogleich weissen pulvrigen Niederschlag, v. PLANTA, aus verdünnten nach einiger Zeit büschelförmige Nadeln, RIEGEL, aber in 300 oder mehr Th. Wasser gelöste Salze werden nach Zusatz von Weinsäure nicht oder erst nach mehreren Stunden gefällt. OPPERMANN. RIEGEL. Aus kochender Chininsalzlösung scheidet 5-fach-Schwefelkalium rothe terpenthinartige Masse. PALM. Cyankalium färbt Chininsalze carminroth.

SCHWABE. Ueberschüssiges Kalkwasser zu Chininsalzen gefügt, löst den anfangs entstandenen Niederschlag. RIEGEL. CALVERT. Die mit überschüssiger Säure versetzten Chininsalze fluoresciren sehr stark.

Kohlensaures Chinin. — Der durch kohlensaure Alkalien aus Chininsalzlösungen gefällte Niederschlag hält etwas kohlensaures Alkali zurück, aber ist frei von kohlensaurem Chinin, da er beim Erhitzen keine Kohlensäure entwickelt. LANGLOIS (*Ann. Pharm.* 32, 126). Vertheilt man das aus 10 Gramm Chininsulfat durch Ammoniak gefällte Chinin in 1 Liter Wasser und leitet 1 Stunde lang Kohlensäure ein, so löst es sich völlig zur alkalischen Flüssigkeit, aus der sich bei Luftzutritt während 24 Stunden Krystalle von kohlensaurem Chinin scheiden. Bei freiwilligem Verdunsten der Mutterlauge wird kohlensäurefreies Chinin erhalten. Durchscheinende Nadeln von alkalischer Reaction, die an der Luft rasch verwittern, sich bei 110° unter Freiwerden von Kohlensäure zerlegen und in Weingeist, nicht in Aether lösen. LANGLOIS (*N. Ann. Chim. Phys.* 41, 89; *Ann. Pharm.* 88, 320).

Krystalle.			LANGLOIS.
$C^{40}N^2H^{24}O^4$	324	80,19	80,45
2 CO^2	44	10,89	10,58
4 HO	36	8,92	8,97
$C^{40}N^2H^{24}O^4,2HO,2CO^2 + 2 Aq.$	404	100,00	100,00

Borsaures Chinin. — Aus heisser wässriger Borsäure und Chinin werden beim Erkalten Krystallkörner erhalten, bei überschüssiger Borsäure und freiwilligem Verdunsten bleibt ein Firniss. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 45, 282).

Unterphosphorigsaures Chinin. — Man erhitzt 100 Th. Chininsulfat mit 6000 Th. Wasser und 38,7 Th. unterphosphoriger Säure auf 94°, fügt unterphosphorigsauren Baryt bis zur fast vollständigen Zersetzung zu, filtrirt und lässt krystallisiren. Mutterlauge und Waschwasser liefern nur bei vorsichtigem Eindampfen ungefärbte Krystalle. — Leichte, sehr lockere Masse, rein bitter. Schmilzt und bräunt sich bei 150° unter Wasserverlust. — Löst sich bei 15°5 in 60 Th. Wasser, leichter in kochendem. L. SMITH (*Am. J. Pharm.* 31, 285 u. 32, 410; *Krit. Zeitschr.* 5, 159; *J. pr. Chem.* 83, 127).

			L. SMITH.
$C^{40}N^2H^{24}O^4$	324	83,09	83,00
PO	39	10,00	10,09
3 HO	27	6,91	a. 2,30; b. 4,60
$C^{40}N^2H^{24}O^4,PH^3O^4$	390	100,00	99,99

SMITH gibt die Formel $C^{40}N^2H^{24}O^4,PHO^2 + 2 Aq.$ und bezeichnet a als Hydrat-, b als Krystallwasser. Somit bleibt die Formel des Salzes zweifelhaft. KR.

Pyrophosphorsaures Chinin. — Wird durch Fällen von salzsaurem Chinin mit geglühtem phosphorsauren Natron erhalten. WINCKLER (*Repert.* 41, 418).

Phosphorsaures Chinin. — Phosphorsaures Natron fällt aus kalten wässrigen salzsauren oder essigsauren (nicht aus schwefelsaurem) Chinin dichten Niederschlag, der bald krystallisch wird. v. PLANTA. Die heisse, mit etwas

überschüssigem phosphorsauren Natron versetzte Lösung von schwefelsaurem oder salzsaurem Chinin scheidet beim Erkalten weisse Krystallmassen ab, sehr wenig in kaltem Wasser löslich. Nach dem Trocknen an der Luft lockere Masse, aus mikroskopischen 4seitigen Säulen bestehend. Hält 12,38 Proc. Phosphorsäure, 4,56 Proc. bei 100° entweichendes Wasser. WINCKLER (*Repert.* 34, 280; 41, 418; 99, 20). Löst sich leicht in Salzsäure. v. PLANTA.

Die rasch erfolgende Lösung von Chinin in warmer wässriger Phosphorsäure gesteht beim Erkalten zur nadeligen Masse. Aus verdünnter Lösung werden feine strahlig vereinigte seidenglänzende Nadeln erhalten, die sich beim Trocknen zu einer Masse vereinigen. Neutral. Verliert bei 127° 7,57 bis 7,87 Proc. Wasser; andere Krystalle von übrigens ähnlichen Eigenschaften verloren beim Erwärmen 15,3 Proc. Wasser. (10 At. HO = 7,1; 24 At. = 15,6 Proc. HO). ANDERSON (*Ann. Pharm.* 66, 59).

Bei 100°.			ANDERSON.
120 C	720	61,65	61,85
6 N	84	7,19	
78 H	78	6,69	6,81
18 O	144	12,32	
2 PO^5	142	12,15	
$3C^{40}N^2H^{24}O^4,2PO^5,6HO$	1168	100,00	

ANDERSON nimmt 12 At. Krystallwasser an, 8,4 Proc. entsprechend. Die Richtigkeit seiner Formel ist zweifelhaft. Vergl. *Lieb. Kopp* 1847 u. 1848, 616; GERHARDT (*N. J. Pharm.* 14,52).

Unterschwefligsaures Chinin. — Bildet sich in einer Mischung von Chinin, Weingeist und Hydrothion-Ammoniak beim Stehen an der Luft. How. Aus mässig conc. wässrigem salzsauren Chinin fällt unterschwefligsaures Natron sogleich blendend weissen, in kaltem Wasser fast unlöslichen Niederschlag, nach dem Trocknen matt und krystallisch. WINCKLER (*Jahrb. pr. Pharm.* 15, 286). Durch Auflösen des gewaschenen Niederschlages in heissem Weingeist und Erkälten werden schöne durchscheinende Nadeln erhalten, die bei 100° unter Verlust von (4,57 bis 4,67 Proc. = 2 At., How) Krystallwasser zum Pulver zerfallen, das in der Wärme sehr electrisch ist. WETHERILL (*Ann. Pharm.* 66, 150). — Löst sich in 300 Th. kaltem, leicht in heissem Wasser. H. How (*N. Edinb. Phil. J. new Ser.* 1, 47; *Pharm. Centr.* 1855, 93).

Bei 100°.			WETHERILL.	H. How.
40 C	240	62,99	61,35	62,82
2 N	28	7,36	8,30	
25 H	25	6,56	6,72	6,76
7 O	56	14,69	15,14	
2 S	32	8,40	8,49	8,30
$C^{40}N^2H^{24}O^4,HO,S^2O^2$	381	100,00	100,00	

Schwefligsaures Chinin. — Trocknes Chinin saugt Schwefligsäuregas unter lebhafter Wärmeentwicklung ein und bildet ein wasserfreies Salz. LIEBIG u. PELOUZE (*Ann. Pharm.* 19, 256).

Unterschwefelsaures Chinin. — Man fällt heiss gesättigtes schwefelsaures Chinin mit unterschwefelsaurem Baryt, wo die heiss filtrirte Flüssigkeit beim Erkalten Krystalle absetzt. HEEREN (*Pogg.* 7, 193).

Schwefelsaures Chinin. — A. *Einfach. Basisch-schwefelsaures Chinin. Chininsulfat.* — (*Darstellung.* VII, 1688). — Zarte, seidenglänzende, etwas biegsame Nadeln und längliche Blättchen. PELLETIER u. CAVENTOU. Diclinisch. Schief abgestumpfte rectanguläre Säulen (etwa Fig. 92), deutlich spaltbar nach i und t, minder deutlich nach m. m : t = 90°; i : t = 96°30′; i : m = 95°50′. Oft auch hemitropische, oder vielmehr Quadrupelkrystalle. BROOKE. (*Phil. Ann.* 6, 375). Leicht und locker wie Magnesia. Schmeckt sehr bitter. — Linksdrehend, [α]j für wasserfreies Sulfat = 255°6, für Sulfat mit 15,72 Proc. Wasser = 210°87. DE VRIJ u. ALLUARD (*Compt. rend.* 59, 201). S. auch BOUCHARDAT (*N. Ann. Chim. Phys.* 9, 213).

Wird bis auf 160° erwärmt beim Reiben leuchtend, CALLOUD, und zwar mit blassgrünem Lichte und lebhafter als das Cinchoninsalz, STRATINGH, wobei es positiv electrisch wird. PELLETIER u. DUMAS. Einige Unzen in einer Silberschale erwärmt, phosphoresciren beim Abkühlen sehr stark. LANDERER (*N. Repert.* 7, 275). — Neutral gegen Pflanzenfarben. PELLETIER u. CAVENTOU. BAUP. Nach ROBIQUET und DELONDRE u. HENRY schwach alkalisch. — Bräunt sich im Sonnenlichte sowohl trocken als feucht, LEVERKÖHN (*Kastn. Arch.* 17, 128); 7 Wochen der Sonne ausgesetzt färbt es sich chinabraun (*Br. Arch.* 28, 335).

Das bei 8 bis 15° an der Luft getrocknete, oder das neben einem Gemenge von ein Maass Vitriolöl mit 3,2 bis 3,5 Maass Wasser aufbewahrte Salz ist $2C^{40}N^2H^{24}O^4,2(HO,SO^3) + 15Aq.$, feuchtes Salz verliert neben dieser Säure sein überschüssiges Wasser, lufttrocknes nicht an Gewicht. Es verliert beim Erhitzen auf 110 bis 120° alles Krystallwasser, von dem an feuchter Luft rasch 4 At. (= 4,87 bis 5,1 Proc., JOBST u. HESSE, Rechnung 4,82 Proc.) wieder aufgenommen werden; soviel Wasser hält auch das neben Vitriolöl (an trockner Luft, BAUP) getrocknete Salz zurück. Auch werden, wenn man 1 Th. lufttrocknes Salz in 40 oder mehr Th. Weingeist von 0,852 spec. Gew. löst, weisse Nadeln mit 4 At. Krystallwasser erhalten. JOBST u. HESSE.

Auch MILLON u. COMAILLE (*N. J. Pharm.* 42, 377; *Lieb. Kopp* 1862, 368) fanden in dem neben Vitriolöl bei 17° getrockneten Sulfat 4,6 bis 4,8 Proc. Wasser, während das lufttrockne neben Vitriolöl mit 18 At. Wasser bei 15° nicht an Gewicht verlor. Neben Vitriolöl bei 30° getrocknetes Sulfat hielt 0,93 Proc., neben Vitriolöl mit 4 At. Wasser bei 15° getrocknetes 6 Proc. Wasser zurück; das durch Trocknen bei 120° wasserfrei erhaltene Salz nehme an sehr feuchter Luft bei 15 bis 18° in 5 bis 8 Tagen bis 39 Proc. Wasser auf.

Getrocknet.			REGNAULT.	STRECKER.
40 C	240	64,36	64,06	
2 N	28	7,51		
25 H	25	6,70	6,98	
5 O	40	10,71		
SO^3	40	10,72		10,75
$C^{40}N^2H^{24}O^4,HO,SO^3$	373	100,00		

Neben Vitriolöl.			Baup. Verwittert.	Strecker. Lufttrocken.	Jobst u. Hesse. a.	b.
$2C^{40}N^{2}H^{24}O^{4}$	648	82,86				
2 SO^{3}	80	10,23	9,57			
2 HO	18	2,31				
4 Aq.	36	4,60	4,31	4,6	4,64	4,66
$2C^{40}N^{2}H^{24}O^{4},2(HO,SO^{3})+4Aq.$	782	100,00				

a neben Vitriolöl getrocknet, b aus Weingeist krystallisirt.

Krystallisirt.			Baup.	Delondre u. Henry.	Jobst u. Hesse. Mittel.
$2C^{40}N^{2}H^{24}O^{4}$	648	73,55			
2 SO^{3}	80	9,08	8,47	9,3	9,11
2 HO	18	2,04			
4 Aq.	36	4,09			
11 Aq.	99	11,24	11,75	15,2	15,37
$2C^{40}N^{2}H^{24}O^{4},2(HO,SO^{3})+15Aq.$	881	100,00			

Regnault's Salz verlor bei 120° im Luftstrom 13,99 Proc. Wasser, nicht mehr bei 140°.

Käufliches Sulfat hält zwischen 5,1 und 13,3 Proc. schwankende Mengen Wasser, Millon u. Comaille, es erscheint meist halbverwittert, aber hält noch 15,6 Proc. Wasser. Guibourt. Ch. Link (*Proc. of the amer. Assoc.* 1849, 275; *Lieb. Kopp* 1850, 419) fand im käuflichen Sulfat 9,8 Proc. SO^{3}, 8,4 bei 130° entweichendes Wasser.

Wird bei 155° nicht zersetzt. Millon u. Comaille. Schmilzt leichter als schwefelsaures Cinchonin zur wachsartigen Flüssigkeit, wird bei stärkerem Erhitzen schön roth, Pelletier u. Caventou, Robiquet, entwickelt purpurrothen Dampf, der sich im kälteren Theil des Rohrs absetzt. Diese rothe Materie löst sich in Wasser mit schön rother Farbe, durch essigsaures Bleioxyd oder Baryt nicht fällbar, sich mit Kali oder Ammoniak entfärbend. Kastner (*Kastn. Arch.* 20, 418). S. auch Jonas (*N. Br. Arch.* 17, 287). Wigand (*N. Br. Arch.* 115, 230). Verbrennt endlich mit brenzlichem Geruch, anfangs glänzende, dann auch verbrennende Kohle lassend.

1 Th. wasserfreies Salz löst sich in 793 Th. Wasser von 6°, in 788 Th. von $9\frac{1}{2}$°. Jobst u. Hesse. 1 Th. (krystallisirtes oder trocknes?) Salz löst sich in 265 Th. kaltem, 24 Th. kochendem Wasser, Bussy u. Guibourt, in 335 Th. kaltem, 33°,5 Th. kochendem, Howard; in 720 Th. von $18\frac{3}{4}$°, Abl, in 740 Th. von 13°, 30 Th. von 100°, Baup; 740 Th. von 10°, van Heijningen, Cap u. Garot; käufl. Salz löst sich in 738 bis 770 Th. Wasser von 12 bis 15°, nicht in ganz constanter Menge. Kerner. Löst sich sehr schwierig in kalt gesättigter Glaubersalzlösung, kaum in Seignettesalz, so dass Ammoniak das Filtrat kaum trübt, auch Chlorwasser-Ammoniak es kaum färbt. Mann. Glaubersalz und schwefelsaure Magnesia vermindern die Löslichkeit des Sulfats in Wasser, Salmiak, Salpeter und chlorsaures Kali vermehren sie. Calloud (*Pharm. Journ. Juni* 1860, 609; *N. Voget Notiz.* 13, 276).

1 Th. wasserfreies Salz löst sich in 100 bis 115 Th. Weingeist von 0,852 spec. Gew., doch verändert sich beim Auflösen des Salzes der Wassergehalt des Weingeists. Jobst u. Hesse (*Ann. Pharm.* 119, 361; Ausz. *J. pr. Chem.* 85, 309; *N. Ann. Chim. Phys.* 64, 364). 1 Th. (krystallisirtes oder trocknes?) Salz löst sich in 60 Th. kaltem Weingeist von 0,85 spec. Gew., Baup, in 60 Th. kaltem Weingeist von 21°, Delondre u. Henry, in 40 Th. Weingeist, Cap u. Garot, in $7\frac{1}{2}$ Th. kochendem Weingeist

von 90 Proc., Bussy u. Guibourt, beim Erkalten fast ganz niederfallend. — Schwefelsaures Chinin löst sich in 40 Th. Glycerin, nicht in fettem Oel. Cap u. Garot. Attfield. Löst sich bei 20° reichlich in Kreosot, langsam in kaltem Picamar, Reichenbach, nicht in Chloroform. Schlimpert.

Verunreinigungen und Verfälschungen des Chininsulfats. — Das schwefelsaure Chinin kann verunreinigt sein *absichtlich* mit anorganischen Substanzen (als schwefelsaurem oder kohlensaurem Kalk oder Magnesia), deren Anwesenheit durch Verbrennen erkannt wird, oder mit organischen Substanzen. Von diesen werden Stärkmehl und Stearin an ihrer Unlöslichkeit in angesäuertem Wasser, Gummi an der Unlöslichkeit in Weingeist erkannt. Salicin, Phlorizin und Rohrzucker färben sich mit Vitriolöl roth oder braun, die übrigen Zuckerarten, sowie andere in Wasser lösliche Körper bleiben beim Kochen des Sulfats mit Barytwasser, Einleiten von Kohlensäure in das Filtrat und nochmaligem Filtriren gelöst, und werden durch Abdampfen erkannt, wo reines Sulfat nur geringen, der Löslichkeit des Chinins in Wasser entsprechenden Rückstand lässt.

S. über Verfälschungen des Sulfats: Winckler (*Repert.* 97, 403; *Jahrb. pr. Pharm.* 15, 165); Stresemann (*N. Br. Arch.* 52, 151); Sokeyde (*N. Br. Arch.* 56, 171); Legrip (*J. Chim. méd.* 27, 49); mit Salicin: Peltier (*N. J. Pharm.* 7, 135); Bouxlier (*N. Br Arch.* 106, 322); mit Mannit; J. Kral (*Anal. Zeitschr.* 2, 405).

Schwefelsaures Cinchonin und Chinidin (oder Cinchonidin) können in Folge des Vorkommens dieser Basen in den Chinarinden in das Sulfat übergehen und werden durch Liebig's *Chininprobe* erkannt: Man erwärmt 10 Gran des zu prüfenden Sulfats im Röhrchen mit 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure und 15 Tropfen Wasser zur Lösung, erkältet, fügt 60 Tropfen käuflichen Aether und 20 Tr. Ammoniakwasser zu, schüttelt und verschliesst das Röhrchen. War das Chinin frei von Cinchonin und hielt es kein oder doch nicht mehr als 10 Proc. Chinidin, so bleibt alles gelöst; vorhandenes Cinchonin scheidet sich als weisse pulverige Schicht zwischen Aether und Wasser aus, so auch Chinidin, wenn es in grösserer Menge zugegen. Kleinere Mengen von Chinidin krystallisiren aus dem Aether nach kurzem Stehen, noch kleinere wenigstens dann, wenn man mit Chinidin gesättigten Aether anwendet. Da aber die obere ätherische Schicht zuweilen auch bei reinem Chininsulfat zur opodeldokartigen Gallerte gesteht, so wendet man zweckmässig weingeisthaltigen Aether oder auch eine etwas grössere als obige Menge an. S. Merck, Zimmer u. Howard (*Jahrb. pr. Pharm.* 24, 209; *Pharm. J. Trans.* 11, 393; *Pharm. Viertelj.* 1, 437); Wollweber (*N. Br. Arch.* 63, 6); Roger (*N. J. Pharm.* 41, 204; *Pharm. Viertelj.* 11, 398). Bergot (*Krit. Zeitschr.* 5, 123); Demeyer (*J. chim. méd.* 1862, 460; *Pharm; Viertelj.* 12, 256); Kerner (*Anal. Zeitschr.* 1, 150); Jandous (*Apoth. Ver. Zeit.* 1863, 254). Guibourt (*N. J. Pharm.* 21, 47) verdunstet das Ammoniak vor dem Zusatze des Aethers. — Riegel (*Jahrb. pr. Pharm.* 25, 340) wendet statt des Aethers 100 Tropfen Chloroform an, wodurch aber Chinidin mit aufgelöst wird. Um auch dieses zu trennen, löst er 10 Gran des Sulfats in Wasser unter Zusatz von Weinsäure und versetzt mit 2fach-kohlensaurem Natron, wo der entstehende Niederschlag Cinchonin und Chinidin hält, während Chinin gelöst bleibt. Durch Chloroform können dann Cinchonin und Chinidin getrennt werden. — Auch O. Henry (*N. J. Pharm.* 13, 107; *J. Chim. méd.* 24, 258) trennt Chinin und Cinchonin durch Aether oder kalten Weingeist, aber beseitigt zuvor das meiste Chinin, indem er (durch Fällen mit Natronlauge und Auflösen in Essigsäure) in essigsaures Salz verwandelt und möglichst auskrystallisiren lässt. — Delondre u. O. Henry (*N. J. Pharm.* 21, 281) zerreiben 10 Gramm Sulfat und 4 Gr. essigsauren Baryt mit 60 Gr. Wasser und etwas Essigsäure, beseitigen den nach einigen Augenblicken entstandenen Krystallbrei und verdünnen das Filtrat mit 2 Maass Weingeist von 36°. Nachdem mit wenig Schwefelsäure versetzt und nochmals filtrirt ist, wird mit überschüssigem Ammoniak gekocht, wo nach 24 Stunden das Cinchonin in Nadeln anschiesst. Auch kann dieses

durch Auflösen von 5 Gramm Sulfat in 120 Gr. angesäuertem warmen Weingeist, einmaliges Aufkochen mit überschüssigem Ammoniak und 24-stündiges Hinstellen in Krystallen erhalten werden.

S. ferner CALVERT's Weise (*N. J. Pharm.* 2, 393 und 13, 341); O. HENRY (*N. J. Pharm.* 16, 327); J. BARRY (*Repert.* 92, 65; *Pharm. J. Trans.* 5, 113); KERNER (A. a. O.); C. MANN (*Pharm. Viertelj.* 13, 245); STODDART *Pharm. Journ. Trans.* 6, 241; *Pharm. Viertelj.* 14, 395).

B. *Zweifach.* — Einfach-schwefelsaures Chinin löst sich sehr leicht in schwefelsäurehaltigem Wasser, die Lösung ist im durchfallenden Lichte farblos oder blassgelb, im auffallenden Lichte zeigt sie blauen Schiller. RAUPP (*Repert.* 39, 465). Einer der am stärksten fluorescirenden Körper. S. NIEPCE DE SAINT-VICTOR (*J. pr. Chem.* 74, 237 und 241). Noch bei 1/100000 oder kleinerem Gehalt zeigt sich die Fluorescenz, wenn man durch eine Linse einen Lichtkegel in die Flüssigkeit fallen lässt. FLÜCKIGER (*Schweiz. Pharm. Zeitschr.* 7, 22; *Anal. Zeitschr.* 1, 373). — Rectanguläre Säulen, von bitterem, nicht saurem Geschmack, Lackmus röthend. ROBIQUET. Bei raschem Erkalten der wässrigen Lösung feine Nadeln, bei langsamem Verdunsten grosse wasserhelle Säulen. BAUP. Rhombische Säule y, Fig. 53, deren stumpfe Kanten abgestumpft durch p; auf die scharfen Kanten ist ein horizontales Prisma u aufgesetzt, auf p das Prisma i, dazu kommt die Basis t und eine Fläche k zwischen i und t. y : y (rechts u. links) = 145°5'; y : p = 107°27'; t : i = 127°42'; t : k etwa = 157; t : u = 130°39'43". Krystalle durch Vorwalten von t tafelartig, spaltbar parallel p. HAHN (*N. Br. Arch.* 99, 148). — Wird durch Digestion mit Wasser und kohlensaurem Kalk in A. verwandelt. Schmilzt bei 100° in seinem Krystallwasser. Löst sich bei 13° in 11, bei 22° in 8 Th. Wasser, in wässrigem oder absolutem Weingeist viel reichlicher in der Hitze als in der Kälte, und schiesst aus der heissen Lösung in absolutem Weingeist in Krystallen an, die an der Luft sogleich zu Staub zerfallen. BAUP.

Trocken.			Krystalle.			BAUP.
$C^{40}N^2H^{24}O^4$	324	76,78	$C^{40}N^2H^{24}O^4,2HO$	342	61,43	
$2SO^3$	80	18,96	$2SO^3$	80	14,36	13,70
$2HO$	18	4,26	$15HO$	135	24,21	24,66
$C^{40}N^2H^{24}O^4,2(HO,SO^3)$	422	100,00	$C^{40}N^2H^{24}O^4,2(HO,SO^3)+15Aq.$	557	100,00	

Im trocknen Salz fand BAUP 18,18 Proc. SO^3.

Jodsaures Chinin. — Bildet sich neben Hydriod-Chinin beim Erwärmen von Jod mit Chinin und Wasser. PELLETIER u. CAVENTOU. Vergl. Zers. —

A. *Einfach?* Aus wässriger Jodsäure und Chinin. Krystallisirt beim Eindampfen und Erkälten in seidenglänzenden Krystallen, wie Chininsulfat. Zersetzt sich beim Erhitzen rasch und lässt Kohle. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 45, 282). S. auch VII, 1693. Löst sich weniger in Wasser als jodsaures Cinchonin. PELLETIER.

B. *Zweifach?* — Wässrige Jodsäure fällt aus chlorsaurem oder saurem schwefelsauren Chinin saures jodsaures Salz, mehr noch auf Zusatz von Weingeist. SERULLAS.

Ueberjodsaures Chinin. — Frisch gefälltes Chinin neutralisirt wässrige Ueberjodsäure in der Kälte nur unvollständig, beim Erwärmen wird Jodsäure gebildet. Verdunstet man die saure Lösung neben Vitriolöl, so bedeckt sie sich mit klebenden Oeltropfen, die sich bei grösserer Concentration in Krystalle verwandeln. Die in

ihnen enthaltene Ueberjodsäure wird bei einigem Aufbewahren unter gelber Färbung der Krystalle reducirt. — Durch Neutralisiren der weingeistigen Lösungen und Verdunsten bei 30 bis 40° erhält man rundliche Krystallnadelmassen, leicht löslich in salpetersäurehaltigem, schwierig in reinem Wasser, welche nach dem Trocknen bei 40° 18, bei 100° 12 At. Wasser zurückhalten. LANGLOIS (*N. Ann. Chim. Phys.* 34, 274).

Bei 40°.			LANGLOIS.	Bei 100°.			LANGLOIS.
$C^{40}N^2H^{24}O^4$	324	49,85		$C^{40}N^2H^{24}O^4$	324	54,36	
JO^7	164	25,23	25,36	JO^7	164	27,52	27,60
18HO	162	24,92		12HO	108	18,12	
Mit 18 At. HO	650	100,00		Mit 12 At. HO	596	100,00	

LANGLOIS nimmt 22 und 18 At. HO an, aber bestimmte nur die Ueberjodsäure. KR.

Hydriod-Chinin. — Aus der Säure und Basis oder durch doppelte Zersetzung in feinen, warzenförmig vereinigten Krystallen zu erhalten. PELLETIER. Citronengelbe Säulen. HERAPATH. Die Lösung von schwefelsaurem Chinin in kochendem Wasser mit dem gleichen Atom Jodkalium versetzt, lässt beim Erkalten nur Chininsulfat auskrystallisiren, aber vermischt man 240 Th. salzsaures Chinin mit 460 Th. Jodkalium in heisser wässriger Lösung, so wird beim Erkalten farblose terpenthinartige Masse ausgeschieden. WINCKLER. Aus essigsaurem oder salzsaurem Chinin fällt Jodkalium dichtes weisses Pulver, das sich in Tropfen ansetzt. v. PLANTA. — Schmilzt im Wasserbade zum Harz. Löst sich reichlicher als Chininsulfat in Wasser, fast in jeder Menge Weingeist, auch in Aether. WINCKLER (*Jahrb. pr. Pharm.* 20, 321).

			WINCKLER.
$C^{40}N^2H^{25}O^4$	325	71,91	
J	127	28,09	28,42
$C^{40}N^2H^{24}O^4$,HJ	452	100,00	

Durch Vermischen von 2fach-schwefelsaurem Chinin mit Jodkaliumlösung erhielt RIEGINI (*J. chim. méd.* 13, 116) ein rothes Pulver, nach ihm 50 Chinin, 30 Hydriod und 20 Th. Jod haltend, ein Gemenge von Hydriod-Chinin und Jodchinin. — Durch Auflösen dieses Niederschlages in Weingeist und Verdunsten werden nach REGNIER (*J. chim. méd.* 13, 119) durchsichtige vierseitige Säulen erhalten, die an der Luft matt und braunroth wurden.

Chlorsaures Chinin. — Man löst Chinin in erwärmter wässriger Chlorsäure. Zarte Nadelbüschel, beim Erhitzen zur farblosen Flüssigkeit schmelzend, die zum durchsichtigen Firniss erstarrt. Verpufft bei stärkerem Erhitzen. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 45, 279).

Ueberchlorsaures Chinin. — Durch Fällen von schwefelsaurem Chinin mit überchlorsaurem Baryt und Einengen des Filtrats werden gelbliche Oeltropfen erhalten, die sich bei gelindem Erwärmen wieder lösen und dann beim Erkalten Krystalle geben. Die Mutterlauge liefert bei weiterem Einengen wieder Oel, welches in Berührung mit einem Krystall fest wird. — Gestreifte Säulen, die schwachen Dichroïsmus von blau und gelb zeigen. BÖDEKER. 2- und 2-gliedriges System. Entscheitelte rhombische Octaëder, spaltbar parallel der Endfläche. Mittelkantenwinkel = 149°46'; makrodiagonaler Polkantenwinkel =

86°30'; brachydiagonaler Polkantenwinkel = 107°32'. Dauber (Ann. Pharm. 71, 65). Die Krystalle schmelzen bei 45°, auch neben Vitriolöl bei Mittelwärme zur klaren spröden Masse (? Kr.), die bei 110° 14,3 Proc. Wasser verliert, sich bei 150° stark aufbläht, bei 160° wieder fest wird und dann 18,63 Proc. Wasser verloren hat. Bei weiterem Erhitzen tritt heftige Explosion mit Flamme ein. — Aus wässrigen Lösungen von gewisser Concentration werden starkglänzende, dichroïsstische rhombische Tafeln erhalten, die unter Wasser zum Oel, für sich erst bei 210° schmelzen und dabei 6,5 Proc. Wasser (4 At. = 6,4 Proc. HO) verlieren. Bödeker.

	Krystalle.		Bödeker.
$C^{40}N^2H^{24}O^4,2HO$	342	52,53	50,63
$2ClO^7$	183	28,11	28,21
14HO	126	19,36	18,63
$C^{40}N^2H^{24}O^4,2ClHO^8 + 14Aq.$	651	100,00	97,47

Salzsaures Chinin. — A. *Einfach.* Die Lösung von Chinin in schwach überschüssiger Salzsäure setzt lange seidenglänzende Nadeln ab, die bei 140° im Luftstrom 7,05 Proc. Wasser (3 At. = 6,96 Proc. HO) verlieren. Regnault. Winckler (Repert. 34, 266) nimmt 1 Th. Chinin, 1 Th. Salzsäure und 4 Th. Wasser, oder da hierbei zuweilen keine Krystalle erhalten werden, so zerlegen Winckler (und Leverköhn) 100 Th. Chininsulfat mit 25 Th. kryst. salzsaurem Baryt und verdampfen das Filtrat bei gelinder Wärme (Repert. 32, 215). — Weisse, sternförmig gruppirte, perlglänzende Nadeln. Winckler. Löst sich leichter in Wasser als Chininsulfat, schwieriger als salzsaures Cinchonin, Pelletier u. Caventou, in 24 Th. Wasser von 18¾°. Abl. — Löst sich in 9 Th. Chloroform bei 17½°, Schlimpert (? Kr.), langsam in kaltem Picamar. Reichenbach.

	Bei 130°.		Regnault. Mittel.
40 C	240	66,57	66,23
2 N	28	7,77	8,02
25 H	25	6,93	7,15
4 O	32	8,87	8,32
Cl	35,5	9,86	9,28
$C^{40}N^2H^{24}O^4,HCl$	360,5	100,00	100,00

Die Krystalle halten 8,75 Proc. Wasser und 8,82 Salzsäure, Winckler, 6,62 Proc. Salzsäure. Pelletier u. Caventou.

B. *Zweifach.* — Chinin verschluckt viel Salzsäuregas (24,1 Proc., Liebig, 22,86 Proc., van Heijningen; 2 At. = 21,91 Proc.), aber giebt im trocknen Luftstrome fortwährend davon ab, erst bei sehr hoher Temperatur nicht mehr. Das mit Salzsäure gesättigte Chinin hielt bei 145° 19,31 Proc., bei 160° im Salzsäurestrom 18,77 Proc. Salzsäure (2 At. = 17,97 Proc. HCl), einige Grade über 160° wird es gelb. Aus der stark sauren wässrigen Lösung wird amorphes Gummi erhalten. Regnault. van Heijningen.

Flusssaures Chinin. — Die Lösung von frisch gefälltem Chinin in wässriger Flusssäure verwandelt sich erst, wenn sie fast zur Trockne verdunstet ist, in eine aus concentrisch gruppirten feinen

Nadeln bestehende Krystallmasse, die an der Luft rasch zerfliesst und sich sehr leicht in Weingeist löst. ELDERHORST (*Ann. Pharm.* 74, 79). Aus Chinin und Flusssäure oder Kieselflusssäure, wobei Kieselsäure niederfällt, werden weisse dünne Nadeln, bei viel überschüssiger Flusssäure wird ein saures Gummi erhalten. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 45, 282).

Salpetersaures Chinin. — Die wässrige Lösung scheidet beim Verdunsten Oeltropfen aus, die wachsartig werden und sich unter Wasser in viel Tagen in sehr schiefe rhombische Säulen verwandeln. PELLETIER, CAVENTOU u. DUMAS. Erst nach dem Verdunsten der überschüssigen Säure und Wiederlösen in Wasser werden Krystalle erhalten. van HEIJNINGEN.

Man fällt einfach-schwefelsaures Chinin mit salpetersaurem Baryt und lässt das Filtrat freiwillig verdunsten. Grosse durchsichtige Säulen, die bei 100° 4,2 Proc. = 2 At. Wasser. (Rech. = 4,4 Proc.) verlieren. STRECKER.

	Bei 100°.		STRECKER.
40 C	240	62,02	62,1
3 N	42	10,85	
25 H	25	6,46	6,6
10 O	80	20,67	
$C^{40}N^{2}H^{24}O^{4},HO,NO^{5}$	387	100,00	

Ueberschüssiger *Fluorkieselalkohol* (VII, 864) fällt Chinin, KNOP, *Phosphormolybdänsäure* (VI, 526) fällt es weissgelb, SONNENSCHEIN, *Phosphorantimonsäure* (VII, 216) bei 1000-facher Verdünnung hellgelb flockig, SCHULZE, *Metawolframsäure* fällt es noch bei sehr grosser Verdünnung. SCHEIBLER (*J. pr. Chem.* 80, 204).

Chromsaures Chinin. — a. *Einfach.* $C^{40}N^{2}H^{24}O^{4},CrO^{3}$. — Wird aus wässrigem einfach- oder 2fach-schwefelsauren Chinin durch einfach-chromsaures Kali bei Abwesenheit freier Säure gefällt und durch Umkrystallisiren bei langsamer Ausscheidung in goldgelben glänzenden Nadelbüscheln erhalten. — Lichtbeständig, färbt sich über 92° grün. — Löst sich in 2400 Th. Wasser von 15°, in 160 Th. kochendem Wasser, in Weingeist, nicht in Aether. ANDRÉ.

b. *Zweifach.* — $C^{40}N^{2}H^{24}O^{4},2CrO^{3} + 16Aq$. Aus kaltem schwefelsäurehaltigen wässrigen schwefelsauren Chinin fällt 2fach-chromsaures Kali orangegelben käsigen Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. — Wird am Lichte rasch zersetzt. Bräunt sich bei 60 bis 65°, oder beim Kochen mit Wasser unter Sauerstoffentwicklung. Löst sich leichter in Wasser als a. ANDRÉ (*N. J. Pharm.* 41, 341; *Krit. Zeitschr.* 5, 649).

Ueberchromsaures Chinin. — Man fügt zu in Aether gelöster Ueberchromsäure Chinin. Lässt sich ohne Zersetzung trocknen. Löst sich in Weingeist, nicht in Aether. BARRESWIL (*Compt. rend.* 16, 1085).

Arsensaures Chinin. — Nadelförmige Säulen, dem phosphorsauren Chinin gleichend, doch weniger perlglänzend. PELLETIER u. CAVENTOU.

Antimonsäure und Chinin. — Wässriges einfach-antimonsaures Kali (II, 780, δ,) wird durch salzsaures Chinin auch nach Zusatz von Weingeist nicht gefällt, aber giesst man heisses antimonsaures Kali in kochendes salzsaures Chinin, so wird ein weisser Niederschlag ausgeschieden, welcher Antimonsäure mit wenig Chinin hält; aus dem Filtrat schiessen beim Erkalten und Stehen Warzen an, Chinin, Kali und wechselnde Mengen Antimonsäure haltend. Antimonsaures Chinin ist so nicht zu gewinnen. C. Graf (*Pharm. Viertelj.* 5, 211).

Schwefelsaures Eisenoxyd-Chinin. — Ueberlässt man das Gemisch von schwefelsaurem Eisenoxyd mit schwefelsaurem Chinin der freiwilligen Verdunstung, so schiessen nach Monaten farblose kleine regelmässige Octaëder an, welche Schwefelsäure, Eisenoxyd und Chinin halten. Schmeckt schwach bitter. Schwärzt sich beim Erhitzen, verkohlt und lässt beim Glühen Eisenoxyd. Will (*Ann. Pharm.* 42, 111). Aus gleichen Atomen Chininsulfat und schwefelsaurem Eisen-(oxyd? Kr.) erhielt Lanceli (*N. Br. Arch.* 83, 61) weisse Säulen eines Doppelsalzes, leicht löslich in Wasser und Weingeist. Baudrimont u. Roussin (*N. J. Pharm.* 46, 375) bestreiten die Existenz eines solchen Doppelsalzes.

Jodeisen und Chinin? — Man vermischt in Lösung das aus 30 Th. Chininsulfat mittels Jodbaryum bereitete Hydriod-Chinin mit dem aus 12 Th. Jod dargestellten Jodeisen, entfernt beim Einengen herausfallendes Harz durch Filtriren und lässt nach Zusatz von Weingeist krystallisiren. — Lange gelbe Nadeln, geruchlos, bitter und nach Eisen schmeckend. Löst sich in kochendem Wasser, in Weingeist und Aether. J. Smedt (*Apoth. Zeit.*). Rebillon (*N. Br. Arch.* 103, 365) erhält so ein schön grünes Harz, unlöslich in Aether, $C^{40}N^{2}H^{24}O^{4},4FeJ$ haltend.

Salzsaures Chinin verhält sich gegen *Jodquecksilberkalium*, Caillot, v. Planta, Delffs, gegen mit Jodkalium oder Bromkalium gemischtes Chlorquecksilber, Groves, wie Cinchonin (VII, 1638). — Löst man 10 Th. salzsaures Chinin mit 4 Th. Jodkalium in Wasser und versetzt mit 6,5 Th. Chlorquecksilber, so entsteht ein gelbweisser Niederschlag, der aus Weingeist bei freiwilligem Verdunsten in wasserhellen, vierseitigen Säulen anschiesst, sich schwierig in Wasser, besser in Weingeist von 82 Proc. löst und mit Chlorzinn Halb-Jodquecksilber abscheidet. Dieser ist nach Winckler salzsaures Chinin mit Jodquecksilber (*Repert.* 35, 62).

Chlorquecksilber-salzsaures Chinin. — Aus salzsaurem und essigsaurem Chinin fällt Einfach-Chlorquecksilber dichten pulvrigen Niederschlag, der sich nicht erheblich in Salmiak, leicht in Salzsäure löst und beim Stehen in Krystallkugeln wieder erscheint. Schwefelsaures Chinin wird nur bei Zusatz von Kochsalz durch Chlorquecksilber gefällt, der Niederschlag löst sich leicht in Salmiak und Salzsäure, ohne später wiederzukommen. v. Planta. — Man fällt mit Salzsäure versetztes weingeistiges Chinin mit weingeistigem Sublimat, wo bei Anwendung von sehr starkem Weingeist nach einiger Zeit ein krystallisch-körniger, bei schwachem Weingeist rascher ein weniger krystallischer Niederschlag entsteht; auf dem Filter mit kaltem Weingeist, Aether und Wasser zu waschen. Verändert sich nicht bei 100°. Löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, Weingeist und Aether. Hinterberger (*Ann. Pharm.* 77, 201). S. auch Winckler (*Repert.* 35, 57).

Bei 100°.			Hinterberger. Mittel.
40 C	240	35,92	35,80
2 N	28	4,19	
26 H	26	3,89	3,89
4 O	32	4,79	
2 Hg	200	29,94	29,82
4 Cl	142	21,27	
$C^{40}N^2H^{24}O^4$,2HCl,2HgCl	668	100,00	

Salpetersaures Silberoxyd-Chinin. — Aus weingeistigem Chinin fällt weingeistiges salpetersaures Silberoxyd krystallischen Niederschlag, welcher auf 1 At. Chinin 1 At. Salpetersäure und 1 At. Silberoxyd hält, wegen Einwirkung des Silbersalpeters auf den Weingeist nicht völlig rein zu erhalten. Regnault. Löst man den Niederschlag nach dem Abwaschen mit Weingeist in kochendem Wasser, so gesteht die Lösung beim Erkalten zum Kleister, der sich beim Stehen in Krystalle verwandelt. Verliert nach dem Trocknen über Vitriolöl bei 110° 1,7 Proc. Wasser (1 At. = 1,8 Proc. HO). Löst sich in 286 Th. Wasser von 15°. Strecker.

Getrocknet.			Strecker.
$C^{40}N^2H^{24}O^4$	324	65,59	
NO^5,O	62	12,55	
Ag	108	21,86	21,9
$C^{40}N^2H^{24}O^4$,AgO,NO^5	494	100,00	

Aus Chininsalzen fällt *Dreifach-Chlorgold* schwefel- bis röthlichgelbe Niederschläge, wenig löslich in Wasser. v. Planta. Prschier.

Chlorplatin-salzsaures Chinin. — Chlorplatin fällt aus Chininsalzen gelblichen Niederschlag, leicht löslich in sogleich zugesetzter Salzsäure. v. Planta. Der Niederschlag ist weiss oder gelb, aber gelb und krystallisch, wenn überschüssige Salzsäure zugesetzt wurde. Liebig. Orangegelbes Krystallpulver, Duflos; reagirt nach Duflos sauer, nach Liebig neutral. Verliert bei 100° kein Wasser, bei 140° noch 2,37 Proc. Gerhardt. (*Rev. scient.* 10, 187). — Entwickelt bei stärkerem Erhitzen Salzsäure, schwärzt sich und verglimmt. Löst sich in 1500 Th. kaltem, 120 Th. kochendem Wasser, in 2000 Th. kochendem Weingeist von 85 Grad, beim Erkalten niederfallend. Duflos (*Schw.* 62, 312).

Wasserfrei.			Wasserhaltig.			Gerhardt. Bei 100°.
40 C	240	32,58	40 C	240	31,81	31,34
2 N	28	3,81	2 N	28	3,71	3,40
26 H	26	3,53	28 H	28	3,72	3,99
4 O	32	4,34	6 O	48	6,36	5,52
6 Cl	213	28,94	6 Cl	213	28,23	29,49
2 Pt	197,4	26,80	2 Pt	197,4	26,17	26,26
$C^{40}N^2H^{24}O^4$,2HCl,2PtCl²	736,4	100,00	+ 2HO	754,4	100,00	100,00

Liebig fand im Mittel 26,52 Proc. Platin, Laurent 26,4 Proc., Duflos 25,8 Pt, 28,4 Cl und 44,64 Proc. Chinin (Wasserfrei = 43,9; Wasserhaltig = 42,94 Proc. Chinin Rechn.) Auch lieferten ihm 10 Th. getrock. Chinin 22,4 Th. Platinsalz (Wasserfr. = 22,72; wasserhaltig = 23,29 Th.).

Aus essigsaurem oder salzsaurem, nicht aus schwefelsaurem Chinin fällt *Chloriridnatrium* ockergelben bis rothbraunen, sehr leicht in Salzsäure löslichen Niederschlag. v. PLANTA.

Blausaures Chinin. — Chinin löst sich beim Reiben und Schütteln in wässriger Blausäure zur gelben Flüssigkeit. PEZZINA (*J. Chim. méd.* 8, 569).

Eisenblausaures Chinin. — Dem Cinchoninsalz (VII, 1640) gleichend und wie dieses zu erhalten. DOLLFUS. Blutlaugensalz erzeugt in kalten wässrigen Chininsalzen gelbweisse Wolken, die beim Erhitzen oder durch überschüssiges Blutlaugensalz verschwinden, ohne sich wieder abzuscheiden. BILL (*Sill. Am. J.* (2) 26, 108; *J. pr. Chem.* 75, 484).

			DOLLFUS.
52 C	312	52,55	52,9
8 N	112	18,85	
34 H	34	5,72	6,0
10 O	80	13,44	
2 Fe	56	9,44	9,1
$C^{40}N^{2}H^{24}O^{4},Cy^{6}Fe^{2}H^{4} + 6$ Aq.	594	100,00	

GERHARDT (*Traité* 4, 121) nimmt 4 At. Wasser in dem Salze an. — Ueber die Darstellung dieses Salzes als Arzneimittel s. BERTOZZI (*J. Pharm.* 19,45); FERRARI (*Chim. méd.* 11, 361); GEISELER (*N. Br. Arch.* 8, 66); PELOUZE (*N. Ann. Chim. Phys.* 6, 67); LANDERER (*N. Br. Arch.* 71, 282).

Anderthalb-cyaneisenblausaures Chinin. — Aus conc. wässrigen salzsauren Chinin, dem etwas Salzsäure zugefügt ist, fällt conc. wässriges rothes Blutlaugensalz goldgelbe Krystallblättchen, nach dem Trocknen dem Musivgold ähnlich. Verliert bei 100° nicht an Gewicht. Löst sich leicht in Wasser, beim Verdunsten blaues Pulver abscheidend. DOLLFUS.

			DOLLFUS.
52 C	312	55,11	54,60
8 N	112	19,79	
30 H	30	5,30	5,46
7 O	56	9,90	
2 Fe	56	9,90	9,86
$C^{40}N^{2}H^{24}O^{4},Cy^{6}Fe^{2}H^{3} + 3$Aq.	566	100,00	

Chinin bildet keine Verbindung mit *Cyanquecksilber*, KOHL u. SWOBODA (*Wien. Acad. Ber.* 9, 252), es verhält sich wie Cinchonin. CAILLOT.

Cyanplatin und Hydrocyan-Chinin. — Nach DELFFS wird Chinin durch Cyanplatinkalium nicht gefällt. — Aus schwefelsaurem Chinin und Cyanplatinkalium erhielt WERTHEIM (*Wien. Acad. Ber.* 1849, 1, 263) die Verbindung $C^{40}N^{2}H^{24}O^{4},2HCy + 2PtCy + 2$Aq., aus salzsaurem Chinin und Anderthalb-Cyanplatinkalium (? IV, 439) das Salz $C^{40}N^{2}H^{24}O^{4},2HCl + 2PtCy^{3}$. SCHWARZENBACH beschreibt folgende Verbindungen.

A. $3C^{40}N^{2}H^{24}O^{4},2HCy,2PtCy$. — Aus der Lösung von Chinin in wässriger Essigsäure fällt Einfach-Cyanplatinkalium reichlichen weissen Niederschlag, der sich beim Stehen zum Theil in feine Nadeln, zum Theil in Harz verwandelt. Die Nadeln schmelzen bei 100° zum Gummi, das auch beim Erkalten durchsichtig bleibt. SCHWARZENBACH.

	Nadeln.		SCHWARZENBACH.
$3C^{40}N^2H^{24}O^4,2HCy,2Cy$	1078	84,52	
2Pt	197,4	15,48	16,46
$3C^{40}N^2H^{24}O^4,2HCy,2PtCy$	1275,4	100,00	

B. $C^{40}N^2H^{24}O^4,2HCy,2PtCy$. — Aus der klaren Lösung von Chinin in nicht zu viel überschüssiger Schwefelsäure fällt wässriges Einfach-Cyanplatinkalium reichlichen weissen Niederschlag, der bei Gegenwart von mehr Schwefelsäure anfangs wieder verschwindet. Der Ruhe überlassen, verwandelt sich derselbe in Tafeln, warzenförmig vereinigte Nadeln und in ein Harz. SCHWARZENBACH.

a. Die Tafeln sind durchsichtig, quadratisch oder oblong, parallel gestreift; sie werden beim Trocknen trübe, wachsglänzend und schwach gelblichgrün. Durch Auslesen, dann durch Behandeln mit kochendem Wasser, in dem sich die anderen Formen nicht lösen, werden sie rein, bei raschem Erkälten als Blättchen erhalten. Die lufttrocknen Tafeln verlieren bei 120° nicht an Gewicht, bei 150° geben sie 6,35 Proc. Wasser ab, färben sich dabei hochgelb, welche Färbung beim Erkalten fast wieder verschwindet.

	Tafeln.		SCHWARZENBACH.
$C^{40}N^2H^{24}O^4$	324	48,93	
2HCy,2Cy	106	15,98	
2Pt	197,4	29,75	29,66
4HO	36	5,44	6,35
$C^{40}N^2H^{24}O^4,2HCy,2PtCy + 4HO$	663,4	100,00	

b. Die Warzen erscheinen dem bewaffneten Auge als kurze Säulen oder breite Nadeln. Sie bleiben zugleich mit amorphen weissen Harzkugeln beim Behandeln mit kochendem Wasser zurück und werden alsdann von kochendem Weingeist von 80 Proc. allein gelöst, daraus beim Erkalten unverändert krystallisirend. Sie werden am Sonnenlichte gelb bis orange und halten über Vitriolöl getrocknet 30,43 Proc. Platin, der Formel $C^{40}N^2H^{24}O^4,2HCy,2PtCy+2HO$ (Rechn. = 30,52 Proc. Pt.) entsprechend.

c. Die Harzkugeln sind rein weiss, im feuchten Zustande wachsartig durchscheinend, unlöslich in kochendem Weingeist. Sie halten wie b 30,4 Proc. Platin. SCHWARZENBACH (*Pharm. Viertelj.* 8, 518).

Schwefelblausaures Chinin. — Aus Schwefelblausäure und Chinin wird ein gelbes harzartiges und ein weisses Salz erhalten, nicht durch Umkrystallisiren zu trennen. DOLLFUS. Conc. weingeistiges Chinin erzeugt mit Schwefelcyankalium sehr wenig weissen feinen Niederschlag, der sich beim Erwärmen nicht löst. ARTUS (*J. pr. Chem.* 8, 253). Aus neutralem essigsauren Chinin wird (nur bei grosser Concentration, v. PLANTA) sogleich ein weisser käsiger Niederschlag erhalten, der sich beim Erhitzen oder in heissem Weingeist löst. O. HENRY (*J. Pharm.* 24, 194). Salzsaures Chinin erzeugt mit Schwefelcyankalium dichten Niederschlag und Oeltropfen, v. PLANTA, bei Verdünnung mikroskopische lange Nadeln. ANDERSON. Aus der Lösung von 1 Th. Chinin in 400 Theilen schwefel-

säurehaltigem Wasser fällt überschüssiges Schwefelcyankalium grüngelbe feine Nadeln, schneller und als Pulver bei starkem Umrühren niederfallend, LEPAGE. Grosse regelmässige hellcitrongelbe Krystalle des 2- und 1-gliedrigen Systems von der Formel $C^{40}N^2H^{24}O^4,2CyHS^2$. WERTHEIM (*Wien. Acad. Ber.* 1, 263). Löst sich nach dem Abgiessen der Mutterlauge, welche wegen Gehalt an Schwefelcyankalium kaum lösende Kraft besitzt, leicht in Wasser und besonders in Weingeist. LEPAGE (*J. Pharm.* 26, 140).

Aus der Lösung von schwefelblausaurem Chinin fällen Chlorquecksilber und Cyanquecksilber Doppelsalze von den Formeln $3(C^{40}N^2H^{24}O^4,2CyHS^2) + 8HgCl$ und $C^{40}N^2H^{24}O^4,2CyHS^2 + 2HgCy$. WERTHEIM.

Ameisensaures Chinin. — Krystallisirt leicht in Nadeln, dem schwefelsauren Salz ähnlich. L. L. BONAPARTE. (*J. chim. méd.* 18, 680).

Essigsaures Chinin. — Aus in Aether gelöstem Chinin fällt conc. Essigsäure krystallisches essigsaures Salz. VELTMANN (*Schw.* 54, 187).

A. *Einfach?* — Die langen seidenartigen Nadeln des essigsauren Chinins verlieren im Wasserbade Essigsäure, mehr noch bei 140°, wo sie zum fast farblosen Glase schmelzen. REGNAULT.

	Geschmolzen.		REGNAULT.
44 C	264	68,77	69,47
2 N	28	7,29	
28 H	28	7,29	7,38
8 O	64	16,65	
$C^{40}N^2H^{24}O^4,C^4H^4O^4$	384	100,00	

B. *Saures.* — Wird bei freiwilligem Verdunsten der Lösung von Chinin in Essigsäure in langen seidenglänzenden Nadeln erhalten, SCHWARZENBACH, bei raschem Abdampfen gesteht die ganze Flüssigkeit. Schwach sauer, löst sich wenig in kaltem, viel leichter in heissem Wasser. PELLETIER u. CAVENTOU. — Hält 69,37 Proc. Chinin, verliert neben Vitriolöl 12,75 Proc. Wasser (und Essigsäure ? KR.). SCHWARZENBACH (*Pharm. Viertelj.* 8, 518) giebt die Formel $C^{40}N^2H^{24}O^4,2C^4H^4O^4 + 6Aq.$; die 65 Proc. Chinin, 10,8 Proc. Wasser erfordert und vielleicht durch die: $C^{40}N^2H^{24}O^4,2C^4H^4O^4 + 2Aq.$ (70,1 Proc. Chinin; 3,9 Wasser) zu ersetzen ist. KR.

Oxalsaures Chinin. — *Halb?* — Man fällt essigsaures, REGNAULT, oder 2-fach-schwefelsaures Chinin mit oxalsaurem Ammoniak oder Kali, wäscht den Niederschlag mit wenig kaltem Wasser und lässt aus kochendem Weingeist krystallisiren. — Kleine, sehr feine Nadeln. Löst sich wenig in kaltem, reichlicher in heissem Wasser, sehr leicht in Weingeist, besonders in heissem. PELLETIER u. CAVENTOU. REGNAULT. LANDERER (*Repert.* 52, 403).

	Bei 125°.		REGNAULT.
84 C	504	68,29	67,03
4 N	56	7,59	
50 H	50	6,76	7,03
16 O	128	17,36	
$2C^{40}N^2H^{24}O^4,C^4H^2O^8$	738	100,00	

B. *Saures?* — Leicht in Wasser lösliche Nadeln. PELLETIER u. CAVENTOU.

Cyanursaures Chinin. — Weisse amorphe Masse. ELDERHORST.

Mellithsaures Chinin. — Weingeistiges Chinin erzeugt mit Mellithsäurelösung reichlichen weissen Niederschlag, der beim Auswaschen mit wässrigem Weingeist perlglänzend und krystallisch wird. Verliert bei 100° kein Wasser, färbt sich bei 130° schwefelgelb, lässt etwas Wasser und Ammoniak entweichen. Löst sich sehr wenig in kaltem, etwas reichlicher in heissem Wasser, beim Erkalten als Krystallpulver niederfallend. KARMRODT. (*Ann. Pharm.* 81, 170).

			KARMRODT. Mittel.
$C^{40}N^2H^{24}O^4$	324	58,69	
$2C^8O^6$	192	34,78	37,75
4HO	36	6.53	
$C^{40}N^2H^{24}O^4,2C^8H^2O^8$	552	100,00	

Bernsteinsaures Chinin bildet perlglänzende Säulen. HENRY u. DELONDRE.

Asparagsaures Chinin. — Undeutliche Krystalle, leicht in Wasser löslich. PLISSON (*J. Pharm.* 15, 273).

Baldriansaures Chinin. — Neutralisirt man weingeistiges Chinin mit wenig überschüssiger Baldriansäure, mischt 1 Maass der Flüssigkeit mit 2 Maass Wasser und lässt freiwillig oder bei höchstens 50° verdunsten, so erhält man luftbeständige harte Rectanguläroctaëder oder Hexaëder, bei raschem Krystallisiren auch Nadeln. BONAPARTE. WITTSTEIN nimmt 1 Th. Säure, 60 Th. Wasser, 3 Th. frisch gefälltes Chinin. Auch kann man 12 Th. Baldriansäure in 10 Th. Weingeist, andererseits 40 Th. Chinin in 140 Th. Weingeist von 85 Proc. lösen und durch Verdunsten bei 30 bis 40° zur Krystallisation bringen (*N. J. Pharm.* 45, 236). Oder man versetzt das Gemisch von 1 Th. Baldriansäure mit 2 Th. Wasser mit kohlensaurem Natron bis zur schwach alkalischen Reaction und fügt bei 48° eine Lösung von 2 Th. Chininsulfat in schwefelsäurehaltigem Wasser hinzu, wo nach 24 Stunden Krystalle anschiessen, mit Wasser von 36° zu waschen. CHATIN (*N. J. Pharm.* (4) 1, 268). Perlglänzende schief rhomboïdische Tafeln oder weisse Nadeln. Riecht nach Baldriansäure, schmeckt sehr bitter, hinterher nach Baldriansäure. Neutral. WITTSTEIN. Schmilzt bei 90° zur durchsichtigen Flüssigkeit, die beim Erkalten zum Glas erstarrt, dabei 3½ Proc. Wasser verlierend. Giebt bei stärkerer Hitze Baldriansäure aus. Das bei 90° geschmolzene Salz löst sich leicht in Weingeist und bleibt, wenn dieser concentrirt war, beim Abdampfen als amorphe Masse, bei Verdünnung in Krystallen zurück. BONAPARTE.

Die Krystalle lösen sich in 110 Th. kaltem (96 Th. von 18¾°, ABL), 40 Th. kochendem Wasser, WITTSTEIN; beim Kochen der Lösung scheidet sich wasserfreies Salz in Harztropfen aus, welche nicht beim Erkalten oder Stehen mit Wasser, aber aus verdünntem Weingeist krystallisiren. Dasselbe wasserfreie Salz wird durch

Baldriansäure aus der wässrigen Lösung der Krystalle gefällt. BONAPARTE (*J. Chim. méd.* 18, 680; 19, 330). Löst sich in 6 Th. kaltem, 1 Th. kochendem Weingeist von 80 Proc. WITTSTEIN. (*Repert.* 87, 295). Das mit natürlicher, nicht das mit künstlicher Baldriansäure erhaltene Salz phosphorescirt beim Zerreiben, besonders nach dem Verwittern, auch zeigen beide verschiedene Krystallform. LANDERER (*N. Br. Arch.* 119, 240).

Harzartiges Salz.			WITTSTEIN.
$C^{40}N^{2}H^{24}O^{4}$	324	71,21	71,85
$C^{8}H^{7}O^{3}$	95	20,87	20,23
4HO	36	7,92	7,92
$C^{40}N^{2}H^{24}O^{4},C^{8}H^{8}O^{4}+3Aq.$	455	100,00	100,00

Krystalle.			WITTSTEIN.
$C^{40}N^{2}H^{24}O^{4}$	324	50,31	51,36
$C^{8}H^{7}O^{3}$	95	14,75	14,98
25HO	225	34,94	33,66
$C^{40}N^{2}H^{24}O^{4},C^{8}H^{8}O^{4}+24Aq.$	644	100,00	100,00

WITTSTEIN nimmt 1 At. Wasser weniger an. S. auch RIEGEL (*N. Br. Arch.* 45, 315); FR. MÜLLER (*N. Br. Arch.* 46, 157); DEVAY (*N. J. Pharm.* 6, 382).

Rechtstartersaures Chinin. — Saures tartersaures Kali löst Chinin nur schwierig und in kleiner Menge, beim Verdunsten wird ein Gemenge von Weinstein und einem Chininsalz erhalten. ARPPE. — A. *Halb.* — Man vermischt schwefelsaures Chinin mit halb-tartersaurem Kali, wo krystallisches Pulver niederfällt. Neutral. Schmelzbar. Schmeckt bitter. Verliert bei 145° 1,5 Proc. Wasser. ARPPE (*J. pr. Chem.* 53, 334).

			ARPPE.
$2C^{40}N^{2}H^{24}O^{4}$	648	80,97	79,0
$C^{8}H^{6}O^{12}$	140	19,03	
$2C^{40}N^{2}H^{24}O^{4},C^{8}H^{6}O^{12}$	788	100,00	

B. *Einfach.* — Vergl. V, 464 u. VII, 1643. Man löst gleiche Atome der Base und der Säure für sich in Weingeist, vermischt die Lösungen und lässt krystallisiren. — Verliert bei 100° 1,4 Proc. Wasser, bei 160° den Rest, im Ganzen 4,4 Proc., erst bei langem Erhitzen auf 160° sich zersetzend (Rechn. für $C^{40}N^{2}H^{4}O^{4},C^{8}H^{6}O^{12}+2Aq.$ = 3,67 Proc. HO). PASTEUR.

Antitartersaures Chinin. — Wie das rechtstartersaure Salz zu erhalten und wie dieses zusammengesetzt, aber zeigt abweichende Krystallform, verliert sein Krystallwasser fast ganz bei 100° und löst sich weit leichter als ersteres, besonders in warmem Wasser. PASTEUR.

Tartersaures Chinin-Kali? — Im Weingeist lösliche Krystalle. O. HENRY u. DELONDRE.

Beim Kochen von Chinin mit Brechweinsteinlösung wird kein dem des Chinidins entsprechendes Doppelsalz erhalten. STENHOUSE.

Krokonsaures und *rhodizonsaures Chinin* gleichen den Cinchoninsalzen. HELLER.

Harnsaures Chinin. — Wie das Cinchoninsalz zu erhalten. Elderhorst. Andreae (*Pharm. Viertelj.* 10, 382) wendet 1 Th. Chininhydrat auf 1,5 Th. Harnsäure an. — Weisse amorphe blättrige Masse. Elderhorst. Weisses mattglänzendes Pulver, aus mikroskopischen Säulen bestehend. Schmeckt bitter. Verbrennt beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Löst sich in 855 Th. kaltem, 36,2 Th. kochendem Wasser, in 1580 Th. kaltem, 45,3 Th. kochendem Weingeist von 0,823 spec. Gew., noch weniger in Aether. Andreae.

Bei 100°.			Andreae.
$C^{40}N^{2}H^{24}O^{4}$	324	65,85	63
$C^{10}N^{2}H^{4}O^{6}$	168	34,15	33
$C^{40}N^{2}H^{24}O^{4},C^{10}N^{2}H^{4}O^{6}$	492	100,00	

Andreae's Analyse ist unsicher, seine Formel enthält 6 At. Wasser mehr. Kr. S. über harnsaures Chinin auch Pérrtre (*N. Br. Arch.* 103, 364).

Conc. wässrige *Pyrogallsäure* fällt aus 2-fach-schwefelsaurem Chinin gelben krystallischen Niederschlag. De Luynes (*Compt. rend.* 57, 162). — Die Verbindung von Chinin mit *Pikrotoxin* gleicht der Brucinverbindung. Pelletier u. Couerbe.

Orcin und Chinin(-sulfat?) — Gegen Orcin verhält sich Chinin wie Cinchonin. de Luynes. Mässig verdünntes wässriges Orcin trübt sich beim Eintropfen von conc. wässrigem sauren schwefelsauren Chinin anfangs und klärt sich auf Zusatz von mehr Chininsalz, worauf die Lösung bei Anwendung von reinem Orcin kleine concentrisch geordnete Nadeln, bei unreinem Chinin ein erstarrendes Oel ausscheidet. Hlasiwetz (*Ann. Pharm.* 134, 290).

Citronensaures Chinin. — Man trägt in warme verdünnte wässrige Citronensäure Chinin, bis davon ungelöst bleibt. Beim Erkälten und Einengen werden weisse feine etwas seidenglänzende Nadeln erhalten. Sehr bitter. Neutral. Löst sich in 820 Th. kaltem, 30 Th. kochendem Wasser, in 44 Th. kaltem, 3 Th. kochendem Weingeist von 85 Proc. — Verliert bei 100° 10,6 Proc. an Gewicht (10 At. HO = 9,68 Proc.), nicht mehr bei 145°, zersetzt sich bei 160° mit anfangendem Schmelzen. Wittstein (*Pharm. Viertelj.* 5, 552; *N. Br. Arch.* 89, 27).

Bei 100°.			Wittstein.
92 C	552	65,72	66,49
4 N	56	6,66	6,73
56 H	56	6,66	6,58
22 O	176	20,96	20,20
$2C^{40}N^{2}H^{24}O^{4},C^{12}H^{8}O^{14}$	840	100,00	100,00

Wittstein's Formel hält 1 At. Wasser weniger. S. auch Galvani (*J. Chim. méd.* 8, 687).

Ueber *citronsaures Eisenoxyd-Chinin* s. Fleurot (*N. J. Pharm.* (4) 1, 443).

Milchsaures Chinin. — Mit Chinin gesättigte Milchsäure lässt beim Verdunsten seidenglänzende Nadelbüschel, die sich leichter als schwefelsaures Chinin in Wasser lösen. Bonaparte.

Chinin wird durch *Gallussäure* und gallussaure Salze nicht gefällt, PFAFF, HENRY, aber durch längeres Stehen gelbgewordene Gallussäure trübt Chininsalze. WACKENRODER.

Pikrinsaures Chinin. — Weingeistige Pikrinsäure fällt weingeistiges Chinin (Chininsalze, v. PLANTA) auch bei grosser Verdünnung gelb und pulvrig. KEMP (*Repert.* 71, 164). Wird auch aus dem Kalisalz und Chininsulfat erhalten. Gelb, nach BONAPARTE wenig, nach WINCKLER sehr bitter. Löst sich kaum in Wasser, beim Kochen damit scheidet sich wasserfreies Salz als Oelschicht aus, die beim Stehen nicht krystallisch wird. BONAPARTE. Löst sich leicht in Weingeist, daraus nach CAREY LEA, nicht nach BONAPARTE, in gelben Nadeln anschiessend. Löst sich in Weingeist. WINCKLER (*Repert.* 41, 330). CAREY LEA (*Sill. Am. J.* 26 379; *Chem. Centr.* 1859, 122).

Anethol und Chinin. — Durch Auflösen von 5 Th. Chinin und 1 Th. Anisöl in kochendem Weingeist, Erkälten, Einengen und Umkrystallisiren mit Hülfe von Thierkohle werden glasglänzende Krystalle erhalten. Vierseitige, meist spitze Doppelpyramiden des 2- und 1-gliedrigen Systems, die Ecken abgestumpft. Riecht kaum nach Anisöl, stärker beim Erhitzen, schmeckt nach Chinin und Anisöl. Schmilzt in heissem Wasser, in trocknem Zustande erst über 100°, dabei entweichen Wasser und Anethol, zusammen 21,9 Proc. betragend (Rechn. = 22,11 Proc.) Wird durch kaltes Wasser nicht verändert, durch Salzsäure zerlegt. Löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Weingeist und sehr leicht in Aether. HESSE (*Ann. Pharm.* 123, 382; Ausz. *N. Br. Arch.* 115, 169).

Krystalle.			Hesse.
100 C	600	72,11	72,04
4 N	56	6,73	6,48
64 H	64	7,69	7,70
14 O	112	13,47	13,78
$2C^{40}N^{2}H^{24}O^{4},C^{20}H^{12}O^{2} + 4Aq.$	832	100,00	100,00

Gerbsaures Chinin. — Findet sich nach HENRY u. PLISSON in Chinarinden. Gallengerbsäure (Galläpfelaufguss oder -Tinctur) trübt auch sehr verdünnte Chininsalze, aus mässig concentrirten Lösungen werden weisse Flocken erhalten, die beim Erwärmen zusammensintern ohne sich zu lösen. Bei richtigem Verhältniss bläut das Filtrat die Eisenoxydsalze nur schwach. — Weisse schwammige Masse, die zum spröden zerreiblichen Harz austrocknet. Geschmacklos, geruchlos, luftbeständig. Hält nach DELONDRE u. HENRY (*N. J. Pharm.* 21, 286) 1 At. Chinin auf 2 At. Gerbsäure. Löst sich kaum in Wasser (in 480 Th. bei 18¾°, ABL), in Ammoniak mit rother Farbe, leicht in Weingeist (in 52 Th., CAP u. GAROT) und Essigsäure, sehr wenig in Aether. Die weingeistige Lösung wird durch Wasser gefällt, sie lässt beim Verdunsten einen Syrup, der zum spröden Gummi eintrocknet. N. E. HENRY (*J. Pharm.* 11, 334). Löst sich in 130 Theilen Glycerin, 1200 Th. fettem Oel.

CAP u. GAROT. Wird durch längere Berührung mit Wasser zu löslichem gallussauren Chinin. LINTNER (*N. Repert.* 1, 411.) – WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 28, 54); FR. MÜLLER (*N. Br. Arch.* 38, 144); LANDERER (*N. Br. Arch.* 83, 1); BARRESWIL (*N. J. Pharm.* 21, 206).

Moringerbsaures Chinin. — Moringerbsäure fällt salzsaures Chinin hellgelb. Der durch moringerbsauren Kalk erzeugte Niederschlag ist gelb, nicht krystallisch. Hält nach dem Trocknen bei 100° 63,40 Proc. C, 3,89 N, 5,47 H und 27,24 O. Löst sich etwas in Wasser, leicht in Weingeist. WAGNER (*J. pr. Chem.* 51, 94 u. 103),

Chinaroth und Chinin. -- Löst man Chinaroth (VII, 905) zugleich mit einfach-schwefelsaurem Chinin in Weingeist und verdunstet, so zieht Wasser aus dem Rückstande saures schwefelsaures Chinin, während Chinaroth-Chinin ungelöst bleibt. — Schmutzig rothes, anfangs nicht bitter schmeckendes Pulver. — Löst sich kaum in Wasser, löst sich in warmen verdünnten Säuren, beim Erkalten fast ganz niederfallend; auch durch nicht vollständiges Sättigen mit Alkali aus der sauren Lösung zu fällen, während überschüssiges Alkali Chinin abscheidet. — Löst sich leicht in Weingeist, aus dieser Lösung scheidet Kalk oder Bittererde alles Chinaroth ab. — Diese Verbindung findet sich nach HENRY u. PLISSON in der Chinarinde, sie bleibt beim Auskochen der Rinde mit Wasser zurück und bildet den grössten Theil des Niederschlages, den kaltes Wasser mit dem wässrigen Extract erzeugt.

Chinasaures Chinin. — Findet sich nach HENRY u. PLISSON in den Chinarinden. Man neutralisirt warme wässrige Chinasäure mit frisch gefälltem Chinin und verdunstet das schwach saure, bittere Filtrat im Wasserbade. Der braune Rückstand erstarrt nach dem Befeuchten mit Wasser zur warzigen Masse, in welcher sich dann kleine glänzende Krystalle bilden. Löst sich leicht in Wasser, weniger in Weingeist. HENRY u. PLISSON (*Ann. Chim. Phys.* 35, 172; ferner *J. Pharm.* 15, 405). Hält nach BAUP (*Pogg.* 29, 70) 4 At. Wasser und löst sich bei 11° in 3,5 Th. Wasser und 8,88 Th. Weingeist.

Oelsaures Chinin. — Chinin löst sich kaum in Olivenöl und verseift es beim Erhitzen nicht. Digerirt man 1 Th. Chinin mit 2 Th. Oelsäure 1 bis 2 Stunden bei 100°, so wird eine mit fettem Oel mischbare Lösung erhalten. ATTFIELD (*Pharm. J. Trans.* 1863, 4, 388; *Pharm. Viertelj.* 13, 230). TRIPIER (*N. J. Pharm.* 46, 234) erhielt durch Einwirkung von Chinin auf Oelsäure oder *Margarinsäure* Seifen, nach allen Verhältnissen mit Oelen und Fetten mischbar. Das sehr klebrige „*Oleomargarate de Quinine*“ krystallisirt bei langsamem Erkalten endlich in strahligen Kugeln.

Chinin löst sich sehr leicht in *Weingeist*. PELLETIER u. CAVENTOU. In absolutem und in Weingeist von 90 Proc. löst es sich bei 15° fast nach jedem Verhältniss, BUSSY u. GUIBOURT; es löst sich in 6 Th. Weingeist, CAP u. GAROT, in 30 Th. kaltem Weingeist von 20° B, MERCK, in etwa 2 Th. kochendem von 0,820 spec. Gew. DUFLOS. Bei freiwilligem Verdunsten bleibt Harz mit einigen Krystallen. VAN HEIJNINGEN. — Löst sich viel leichter als Cinchonin in *Aether*, PELLETIER u. CAVENTOU, in 60 Th. MERCK, bei freiwilligem Verdunsten als Harz zurückbleibend. VAN HEIJNINGEN. — Löst sich nach SCHLIMPERT bei 17½° in 6,7 Th., nach M. PETTENKOFER in 1,8 Th. *Chloroform*. Die Lösung lässt beim Verdunsten vollkommen durchsichtigen Rückstand. HERAPATH. — Löst sich in

Benzol und krystallisirt beim Verdunsten. Mansfield. Löst sich in 200 Th. *Glycerin*, 62 Th. *fettem Oel*, Cap u. Garot, 23,8 Th. Olivenöl, M. Pettenkofer, nach Pelletier u. Caventou nur wenig in erwärmten *flüchtigen* und *fetten Oelen*. Vergl. oben.

Chinidin.

$$C^{40}N^2H^{24}O^4 = C^{40}N^2H^{22}O^4,H^2.$$

Henry u. Delondre. *J. Pharm.* 19, 623; 20, 157.
van Heijningen. *Scheik. Onderzoek.* 5, 4. *Stuk.* 233; *Pharm. Centr.* 1849, 465 u. 472; *Ann. Pharm.* 72, 302; *Jahrb. pr. Pharm.* 18, 367; *Repert.* (3) 4, 88; *Chem. Gas.* 1849, 319 u. 325; *N. J. Pharm.* 16, 280 u. 446; *Lieb. Kopp* 1849, 371.
Pasteur *N. J. Pharm.* 23, 123; *Compt. rend.* 36, 26; *J. pr. Chem.* 58, 376; *Lieb. Kopp* 1853, 472. — *Compt. rend.* 37, 111.
De Vrij. *N. J. Pharm.* 31, 183 u. 369; *Pharm. J. Trans.* 16, 401; *Chem. Centr.* 1858, 254; *Lieb. Kopp* 1857, 403.
Herapath. *Phil. Mag.* (4) 14, 224; *Chem. Gas.* 1857, 96; *J. pr. Chem.* 72, 104; *Lieb. Kopp* 1857, 405. — *Chem. Gas.* 1858, 56; *J. pr. Chem.* 74, 415. — *Chem. Gas.* 1858, 70; *J. pr. Chem.* 74, 411; *Lieb. Kopp* 1858, 365. — *Chem Gas.* 1858, 437; *J. pr. Chem.* 76, 364; *Lieb. Kopp* 1858, 368.
Kerner. *Anal. Zeitschr.* 1, 152.
J. Stenhouse. *Lond. Roy. Soc. Proc.* 12, 491; *Ann. Pharm.* 129, 15; *Chem. Centr.* 1864, 593.
C. Mann. *Pharm. Viertelj.* 13, 245.
F. Koch. *N. Jahrb. Pharm.* 22, 240.

Betachinin, van Heijningen, Koch. *Chinidin* Pasteur's, vom *Chinidin* Winckler's und Anderer, dem Cinchonidin dieses Handbuchs zu unterscheiden. — 1833 von Henry u. Delondre entdeckt, welche aber später das Chinidin auf Grund seiner gleichen Zusammensetzung für Chinin oder Chininhydrat hielten. van Heijningen, später Pasteur, stellten die Eigenthümlichkeit des Chinidins zweifellos fest, doch untersuchte, wie Pasteur annimmt, auch van Heijningen kein völlig reines Chinidin.

Kerner unterscheidet α-, β- und γ-Chinidin.

1. *Alphachinidin.* — Fand sich als schwefelsaures Salz früher meist im Handel. — Wird aus Weingeist in grossen, kurzen, meist grade abgestumpften, langsam verwitternden Säulen erhalten. Das Sulfat löst sich in 180 bis 300 Th. kaltem Wasser, selten reichlicher. — Das Alphachinidin löst sich spurweis in lauem Aether, nach kurzem Stehen krystallisirend.

2. *Betachinidin.* — Wird aus Weingeist in kleinen, sehr rasch verwitternden Nadeln erhalten, weit leichter als Alphachinidin in Aether löslich. — Das Sulfat bildet spröde, nicht wollige Nadeln, in 80 bis 110 Th. Wasser löslich. Aus seiner kalt gesättigten wässrigen Lösung fällt 1/4 Maass mässig concentrirte Jodkaliumlösung pulverförmigen Niederschlag, während alle anderen Chinasulfate, mit Ausnahme des Chininsulfats ölig-harzig gefällt werden.

3. *Gammachinidin.* — Löst sich noch leichter als das Vorige in Aether. — Das Sulfat gleicht dem Chininsulfat, zeigt die Löslichkeit des Alphachinidinsulfats und fällt Jodkalium ölig und harzig.

Koch (*N. Jahrb. Pharm.* 22, 241) findet das Chinidin van Heijningen's in allen Chinarinden, zumeist in den Pitoyarinden. Er beschreibt es als krystallisirend in langen, vierseitigen Säulen und Nadeln, welche rasch verwittern. Das Sulfat verliere bei 80° kein Wasser, nach dem Trocknen bei 40 bis 50° leuchte es beim Zerdrücken im Dunkeln, im feuchten Zustande färbe es sich am Lichte lebhaft grün, es löse sich in 10 Th. kochendem, 35 Th. kaltem Wasser, welche Lösung nach Zusatz von Schwefelsäure stark fluorescire.

De Vrij (*N. Jahrb. Pharm.* 14, 246; ferner *Pharm. Viertelj.* 14, 221) erhielt von Howard als eigenthümlich ein Gemenge von Chinidin und einer bisher nicht benannten *Chinabase*, welche letztere er später in der *Java-Calisaya*-Rinde fand. Sie bildet mattweisse blumenkohlartige Krystalle, welche bei 35° zusammenbacken, bei 40° terpenthinartig werden und weit unter 100° schmelzen. Die Base ist linksdrehend, sehr leicht in Weingeist und Aether löslich. Ihr Hydrat ist sehr voluminös, so dass es die Flüssigkeit beim Fällen ganz erfüllt. Mit Chlorwasser und Ammoniak wird die grüne Färbung, mit Jod und Schwefelsäure sehr schöner Herapathit erhalten. Die Hydriodverbindung bildet neutrale Krystalle, deren Lösung beim Einengen milchig wird und Oel abscheidet. Nach de Vrij vielleicht einerlei mit van Heijningen's Gammachinin (VII, 1696).

Nach Herapath (*Phil. Mag.* (4) 14, 224; *Lieb. Kopp* 1857, 405) findet sich neben Chinidin eine andere Base, wie Chinidin und Cinchonidin prismatisch krystallisirend. Sie bildet mit Schwefelsäure und Jod Krystalle, welche im reflectirten Lichte tief olivengrün, im durchfallenden orangegelb erscheinen und stark optisch doppelt absorbiren. Dünne Blättchen senkrecht zur Axe polarisirt sind braun oder schwarz. Die Lösung dieser Base in Chloroform lässt beim Abdampfen gummiartigen Rückstand, welcher in Canadabalsam sogleich tiefblaugrün fluorescirt.

Als *Cinchotin* beschreibt Hlasiwetz (*Ann. Pharm.* 77, 49) schöne rhomboïdale Krystalle von beträchtlicher Grösse und Demantglanz, welche er aus der weingeistigen Mutterlauge des käuflichen Cinchonins erhielt. Sie lösen sich leicht in Aether, werden in der Wärme opak, schmelzen und erstarren beim Erkalten zur amorphen Masse. Sie liefern weder für sich, noch im Wasserstoff- oder im Ammoniakgasstrom ein Sublimat. Diese Krystalle glaubt Hirschberg (*Pharm. Centr.* 1851, 175; *Lieb. Kopp* 1851, 467) bei fabrikmässiger Darstellung von Cinchonin zuweilen statt des Cinchonins, immer aber, wenn braune Chinarinden verarbeitet wurden, neben Cinchonin erhalten zu haben. Sie sind nach Delffs (*N. Jahrb. Pharm.* 11, 321; *Chem. Centr.* 1859, 751) einerlei mit Chinidin. Schabus (*Bestimm.* 1855, 171) fand sie 2- und 1-gliedrig. Octaëder mit Abstumpfung der vorderen und hinteren Ecken durch eine Fläche t (Fig. 43), der oberen Ecken durch die Basis (Fig. 42); die Krystalle nach der Queraxe in die Länge gezogen. a und a' zur Basis = 118°30'; a'' : t = 108°18'; a'' zur Basis = 109°28'; Basis zu t = 102°40'. Die Flächen glatt und eben, die des Octaëders wenig glänzend.

Vorkommen. In Chinarinden, neben Chinin und Cinchonin, besonders in der gelben Chinarinde (Welcher? Kr.). Henry u. Delondre. Eine Chinarinde von Bogota hielt wenig Chinin und Cinchonin, aber 2,5 bis 2,6 Proc. Chinidin, Mettenheimer (*Jahrb. pr. Pharm.* 24, 229; *Pharm. Viertelj.* 1, 586); doch fand Reichel (*Wiggers* 418) höchstens 0,56 Proc., Pereira 1,17 Proc., Hindsley bis 1/4 Proc. Chinidin in der *China Bogota.* — Nach Howard besonders in Varietäten der *Cinchona condaminea*, besonders in *var. pitayensis*, de Vrij; nach Henkel (*N. Repert.* 13, 200) in der *Cinchona nitida* neben etwas Cinchonin und wenig Chinin.

Die Wurzelrinde von *Cinchona Calisaya* hält Chinidin neben wenig Chinin. Howard (*N. Repert.* 13, 204). — Die rothe Rinde 18-monatlicher oder jüngerer Pflanzen von *Cinchona officinalis, micrantha und succirubra*, welche in Ostindien gezogen waren, hielt 6 Proc. Alkaloïde, davon etwa 4,1 Proc. Chinidin, Cinchonidin und Chinin, 0,9 Proc. Cinchonicin und Spuren Cinchonin. Howard (*Pharm. Journ.* 5, 368; *Chem. Centr.* 1864, 655).

Das Chinidin des Handels ist meist ein Gemenge dieser und einer 2. Base, Pasteur, das der Londoner Ausstellung von 1855 war sämmtlich mit Chinin verunreinigtes Cinchonidin. de Vrij.

Darstellung. 1. Die gelben bitteren Mutterlaugen, welche bei fabrikmässiger Darstellung von Chinin nach dem Abdestilliren des Weingeists und der Abscheidung des Chinins übrig bleiben, halten

viel Chinidin, welches daraus durch Ammoniak nur theilweis in weissen, sich zum gelben Harz vereinigenden Flocken gefällt wird. Aus dem stark ammoniakalischen Filtrat fällt Natronlauge ein Gemenge von Chinidin, Harz und Kalk. HENRY u. DELONDRE.

2. *Aus dem Chinoïdin des Handels.* — Das in Aether lösliche eignet sich am besten. DELFFS. — Man löst 100 Grm. käufliches Chinoïdin in möglichst wenig Aether, filtrirt, entfärbt die braungelbe Lösung mit Thierkohle, versetzt sie mit $^1/_{10}$ Maass Weingeist von 90 Proc. und lässt den grössten Theil der Flüssigkeit freiwillig verdunsten, wobei sich viel Krystalle abscheiden, durch Waschen mit Weingeist zu reinigen. Die Mutterlauge liefert nach dem Neutralisiren mit verdünnter Schwefelsäure anfangs noch schwefelsaures Chinidin, später schwefelsaures Chinin. VAN HEIJNINGEN. So werden 50 bis 60 Proc. vom Chinoïdin an Chinidin erhalten.

DE VRIJ löst käufliches Chinoïdin in möglichst wenig Weingeist und neutralisirt mit wässrigem Hydriod, wo bald Krystalle von Hydriod-Chinidin niederfallen, 23 Proc. des Chinoïdin's betragend.

Das schwefelsaure Chinidin wird zerlegt durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure, Fällen mit Ammoniak und Auflösen des gewaschenen und getrockneten Niederschlages in Weingeist von 90 Proc., aus dem bei langsamem Verdunsten gewässertes Chinidin krystallisirt. VAN HEIJNINGEN.

Werden durch Umkrystallisiren des käuflichen Chinidin's erhaltene Krystalle der warmen Luft ausgesetzt, so verwittern diejenigen des Chinidins, während die des Cinchonidins klar bleiben. PASTEUR.

Fällt man wässrige sehr verdünnte und reine Chininsalze mit Ammoniak, löst den körnig harzigen Niederschlag nach dem Auswaschen in warmem Weingeist von 32°, fügt soviel Wasser zu, dass die Flüssigkeit milchig wird und setzt sie der Luft aus, so wird das zuerst als flüssiges Harz niedergefallene Hydrat in schöne strahlige Krystalle verwandelt, auch zeigen sich die Wände mit Nadeln bedeckt. Diese Krystalle sind lange, sechsseitige Säulen, die verwittern, in der Wärme erweichen und erst bei 150 bis 155° zum gelben durchsichtigen Harz schmelzen. HENRY u. DELONDRE. Diese Angabe bezieht sich wohl auf Chinidin, welches HENRY u. DELONDRE damals für sehr reines Chinin hielten. KR.

Eigenschaften. Die wasserhaltigen Krystalle (s. unten) verlieren ihr Krystallwasser bei 110 bis 130°, in wasserfreies Chinidin übergehend. Schmilzt bei 160° zur durchsichtigen Flüssigkeit, die beim Erkalten zum Harz erstarrt. Reagirt in wässriger Lösung schwach alkalisch. VAN HEIJNINGEN. HENRY u. DELONDRE. Sehr bitter, besonders in saurer oder weingeistiger Lösung. HENRY u. DELONDRE. Rechtsdrehend, $[\alpha]j = 250°,75$. PASTEUR. HERAPATH. Nach BOUCHARDAT u. BOUDET (*N. J. Pharm.* 23, 288) ist HENRY u. DELONDRE's Chinidin linksdrehend. Findet sich nach dem Einnehmen im Harn wieder. HERAPATH.

Getrocknet.			Henry u. Delondre.	van Heijningen. Mittel.	Stenhouse.
40 C	240	74,07	74,44	74,08	74,04
2 N	28	8,64	8,68	8,55	
24 H	24	7,41	7,10	7,44	7,71
4 O	32	9,88	9,78	9,93	
$C^{40}N^2H^{24}O^4$	324	100,00	100,00	100,00	

Isomer mit Chinin. Henry u. Delondre.

Zersetzungen. 1. *Verbrennt* auf Platinblech mit Gewürz- oder Melilotengeruch, wobei sich ein Theil verflüchtigt. van Heijningen. Henry u. Delondre. — 2. Die Chinidinsalze gehen beim *Erhitzen* in Chinicinsalze über. Pasteur. S. VII, 1725. — 3. Chinidin grünt *Chlorwasser-Ammoniak*, selbst bei $^1/_{5000}$ Gehalt der Lösung. Pasteur. Herapath. Bei conc. Lösung tritt Fällung ein, die beim Chinin nicht bemerkt wird. Herapath. Durch nacheinander zugefügtes *Chlorwasser*, *rothes Blutlaugensalz* und *Ammoniak* wird in Chinidinsalzen bleibender voluminöser Niederschlag erzeugt, in Chininsalzen nur die bald verschwindende rothe Färbung. Schwarzer (*N. Jahrb. Pharm.* 23, 348). — 4. Bildet mit *Schwefelsäure* und *Jod* eine dem Herapathit (VII, 1732) entsprechende Verbindung. — 5. Durch halbstündiges Erhitzen mit *Jodvinafer* wird Hydriod-Vinechinidin erzeugt. Stenhouse.

Verbindungen. — *Mit Wasser.* A. *Gewässertes Chinidin.* Wird aus Aether oder warmem Weingeist in wasserhellen klinorhombischen Krystallen erhalten, die an der Luft weiss und undurchsichtig werden. van Heijningen. Breite deutliche Krystalle. Stenhouse. Weisse Nadeln. Henry u. Delondre. Bleibt beim Verdunsten seiner Lösung in Chloroform (oder Essigsäure) als Gummi zurück (Ob wasserhaltig? Kr.). Herapath.

Die Krystalle verwittern rasch an der Luft, Henry u. Delondre, Pasteur, sie verlieren bei 110 bis 130° 10,8 Proc., van Heijningen, bei 130° 5,8 Proc. Wasser. Henry u. Delondre.

Krystalle.			van Heijningen.
$C^{40}N^2H^{24}O^4$	324	90,00	
4HO	36	10,00	10,8
$C^{40}N^2H^{24}O^4,4HO$	360	100,00	

B. *Wässrige Lösung.* — Chinidin (krystallisirtes? Kr.) löst sich in 1500 Th. Wasser von 8°, in 750 Th. kochendem Wasser, beim Erkalten sich grösstentheils in Krystallen abscheidend. van Heijningen. de Vrij. Dieses Krystallisiren konnte Delffs nicht beobachten (*N. Jahrb. Pharm*, 11, 321). Die kalte wässrige Lösung wird durch Zusatz von viel Alkali milchig getrübt, durch Jodtinctur gebräunt, nicht durch salpetersaures Silber- und Quecksilberoxyd gefällt.

Mit Säuren. — Chinidin bildet mit den Säuren *einfach-* und *zweifach-saure* Salze. van Heijningen. Diese gleichen den Chininsalzen, aber sind meist leichter krystallisirbar. Henry u. Delondre. Sie zeigen besonders starkes Polarisationsvermögen, namentlich das 1-fach- und 2-fach-schwefelsaure, das 1-fach-salzsaure und das

oxalsaure Salz. HERAPATH. Sie sind zum Theil löslicher als die entsprechenden Chininsalze, so dass oxalsaure, essigsaure und tartersaure Salze die löslichen Chinidinsalze nicht fällen, schwieriger löslich sind das salzsaure und salpetersaure Salz. VAN HEIJNINGEN. Mit überschüssiger Säure versetzt, fluoresciren sie ebenso stark wie die Chininsalze. HERAPATH. STENHOUSE. Der in ihren Lösungen durch Ammoniak erzeugte Niederschlag löst sich weit schwieriger als Chinin, doch leichter als Cinchonidin in überschüssigem Ammoniak. KERNER. Weinsäure verhindert nicht die Fällung des Chinidins durch 2-fach-kohlensaures Natron. RIEGEL (*Jahrb. pr. Pharm.* 25, 340).

Schwefelsaures Chinidin. — A. *Einfach.* — Dem Chininsulfat gleichend, weicher und weniger wollig anzufühlen. Verliert bei 130° sein Krystallwasser. VAN HEIJNINGEN.

Löst sich bei 10° in 350 Th. Wasser, 32 Th. absolutem Weingeist, VAN HEIJNINGEN; löst sich in kalter Glaubersalzlösung, in kaltem wässrigen Seignettesalz so reichlich, dass Ammoniak und Chlorwasser-Ammoniak im Filtrat Chinidin anzeigen. C. MANN. Die Lösung in kochendem Wasser ist grünlich. HERAPATH.

Bei 130°.			VAN HEIJNINGEN.
$C^{40}N^2H^{24}O^4$	324	75,88	
SO^3	40	9,37	9,58
HO	9	2,11	
6Aq.	54	12,64	12,84
$C^{40}N^2H^{24}O^4,HO,SO^3 + 6Aq.$	427	100,00	

B. *Zweifach.* — Sehr leicht in kaltem Wasser lösliche Krystalle. VAN HEIJNINGEN. Kreisförmig gestellte, feine Nadelbüschel. Legt man einen solchen Kreis auf eine mit einer Glimmerplatte bedeckte Turmalinplatte, so erscheinen 2 gegenüberliegende Quadranten gleich, die anstossenden complimentär (grün und roth oder gelb und blau) gefärbt. HERAPATH.

Hydriod-Chinidin. — A. *Einfach.* Aus Chinidinsulfat (oder Hydrobrom-Chinidin, DE VRIJ) fällt neutrale Jodkaliumlösung weissen körnigen Niederschlag, der aus kochendem Wasser in Nadeln anschiesst. HENRY u. DELONDRE. Kleine, weisse, sehr harte und schwere Krystalle. Löst sich in 1250 Th. Wasser von 15°, krystallisirt leicht beim Erkalten der kochend gesättigten Lösung. DE VRIJ.

B. *Zweifach.* — Schön hellgelbes Salz, das sich in 90 Th. Wasser von 15° löst. DE VRIJ.

Gegen *Zweifach-Jodkalium* verhält sich Chinidin wie Chinin. BOUCHARDAT u. BOUDET. In Hydriodwasser gelöstes Jod fällt alle Chinidinsalze reichlich rothbraun. DE VRIJ.

Hydrobrom-Chinidin. — Das einfach-saure Salz gleicht der Hydriodverbindung, aber löst sich in 200 Th. Wasser von 14°. Wird aus dem salzsauren Salz durch Bromkalium gefällt. DE VRIJ.

Salzsaures Chinidin. — A. *Einfach.* — Aus kalt gesättigtem wässrigen Chinidinsulfat fällt Kochsalz leichte wollige Krystalle, dem salzsauren Chinin gleichend. DE VRIJ. — Durch Auflösen von Chinidin in wässriger Salzsäure werden schöne durchsichtige Krystalle erhalten, die bei 120° 4,79 Proc. Wasser (2 At. = 4,9 Proc. HO) verlieren. Löst sich in Wasser und Weingeist. VAN HEIJNINGEN.

	Bei 130°.		VAN HEIJNINGEN.
$C^{40}N^2H^{24}O^4$	324	89,87	
HCl	36,5	10,13	9,48
$C^{40}N^2H^{24}O^4$,HCl	360,5	100,00	

B. *Zweifach.* — 100 Th. Chinidin nehmen beim Ueberleiten von Salzsäuregas 22,52 Th. Salzsäure auf (Rechn. für $C^{40}N^2H^{24}O^4$,2HCl = 21,91 Th.), aus der Lösung in Wasser werden grosse schöne Krystalle erhalten. VAN HEIJNINGEN.

Salpetersaures Chinidin. — Man trägt in Salpetersäure überschüssiges Chinidin und filtrirt, wo grosse platte glasglänzende Krystalle anschiessen. VAN HEIJNINGEN.

Chlorzink mit einfach- und mit zweifach-salzsaurem Chinidin. — Schwach saure Chlorzinklösung fällt aus weingeistigem Chinidin körniges Pulver, wenig löslich in kaltem und kochendem Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure. Aus der leicht erfolgenden Lösung in Weingeist von 50 Proc. werden kalkspathartige Krystalle mit 26,7 Proc. Chlor erhalten ($C^{40}N^2H^{24}O^4$,2HCl + 2ZnCl = 26,65 Proc. Cl), die beim Umkrystallisiren Salzsäure und Chlorzink abgeben und endlich in grosse hexagonale Tafeln und Säulen übergehen. Letztere halten 7,44 Proc. Zink bei 100°, sind also $C^{40}N^2H^{24}O^4$, HCl + ZnCl (Rechn. = 7,58 Proc. Zn). STENHOUSE.

Chlorquecksilber-salzsaures Chinidin. — Fällt als weisses Pulver beim Vermischen von salzsaurem Chinidin und Chlorquecksilber nieder, durch Auflösen in kochendem Weingeist in perlglänzenden Blättchen zu erhalten. — Schmilzt unter kochendem Wasser. Löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem und besonders in salzsäurehaltigem Wasser, scheidet sich aus letzterem zuweilen als Harz. STENHOUSE.

	Bei 100°.		STENHOUSE
$C^{40}N^2H^{24}O^4$	324	60,84	
2H,Hg	102	19,15	
3Cl	106,5	20,01	20,01
$C^{40}N^2H^{24}O^4$,2HCl,HgCl	532,5	100,00	

Salpetersaures Silberoxyd und Chinidin. — Weingeistiges Chinidin erstarrt auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd durch Ausscheidung feiner Nadeln, die man mit kaltem Wasser wäscht und aus kochendem salpetersäurehaltigen umkrystallisirt. — Schöne seidenglänzende Nadeln, nach dem Trocknen silberglänzend. Zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus Weingeist, Silber ausscheidend. STENHOUSE.

	Bei 100°.		STENHOUSE.
$C^{40}N^2H^{24}O^4$	324	65,59	
NO^6	62	12,55	
Ag	108	21,86	21,59
$C^{40}N^2H^{24}O^4,AgO,NO^5$	494	100,00	

Chlorgold-salzsaures Chinidin. — Wird aus kaltem salzsauren Chinidin durch überschüssiges Dreifach-Chlorgold als hellgelber Niederschlag gefällt, im Vacuum, dann bei 100° zu trocknen. Schmilzt bei 115° oder beim Kochen mit Wasser und bräunt sich. STENHOUSE.

	Bei 100°.		STENHOUSE.
$C^{40}N^2H^{24}O^4$	324	32,29	
2HCl,6Cl	286	28,52	
2Au	393,2	39,19	39,15
$C^{40}N^2H^{24}O^4,2HCl,2AuCl^3$	1003,2	100,00	

Chlorplatin-salzsaures Chinidin. — Scheidet sich aus kaltem conc. salzsauren Chinidin auf Zusatz von Chlorplatin sogleich als (orangegelber, VAN HEIJNINGEN) Niederschlag, aus heissen oder verdünnten Lösungen werden später Krystalle erhalten, nach dem Umkrystallisiren aus kochender verdünnter Salzsäure glänzend und unregelmässig ausgebildet. — Zersetzt sich bei 200° mit Geruch nach Weissdorn. Löst sich schwierig in kaltem und kochendem Wasser. STENHOUSE. Verliert bei 100° 4,86 Proc. Wasser.

	Lufttrocken.		VAN HEIJNINGEN.
$C^{40}N^2H^{24}O^4$	324	41,96	42,55
2 H	2	0,25	
6 Cl	213	27,57	27,85
2 Pt	197,4	25,56	25,65
4 HO	36	4,66	4,86
$C^{40}N^2H^{24}O^4,2HCl,2PtCl^2 + 4Aq.$	772,4	100,00	

Das bei 150° getrocknete Salz hält 26,66 Proc. Platin. STENHOUSE (Rechn. = 26,67 Proc.).

Chinidin wird durch *Cyanplatinkalium* blassgelb gefärbt. DELFFS.

Essigsaures Chinidin. — Krystallisirt aus der syrupdicken Lösung nach mehrtägigem Stehen in schönen wasserhellen Krystallen. VAN HEIJNINGEN. Bläut rothes und röthet blaues Lackmuspapier. DE VRIJ.

Oxalsaures Chinidin. — A. *Halbsaures.* — Kleine zerbrechliche Krystalle, durch Neutralisiren von Oxalsäure mit Chinidin zu erhalten. Löst sich kaum in kaltem, reichlich in kochendem Wasser. STENHOUSE.

	Bei 100°.		STENHOUSE.
84 C	504	66,67	66,45
4 N	56	7,41	
52 H	52	6,88	7,17
18 O	144	19,04	
$2C^{40}N^2H^{24}O^4,C^4H^2O^8+2Aq.$	756	100,00	

B. *Einfach.* — Wurde von VAN HEIJNINGEN wie das halbsaure Salz von STENHOUSE, nicht durch doppelte Zersetzung erhalten. — Perlglänzende Krystalle, die bei 120° 4,32 Proc. Wasser verlieren. VAN HEIJNINGEN.

	Krystalle.		VAN HEIJNINGEN.
$C^{40}N^2H^{24}O^4$	324	77,89	
$C^4H^2O^8$	74	17,79	19,83
2HO	18	4,32	4,32
$C^{40}N^2H^{24}O^4,C^4H^2O^8 + 2Aq.$	416	100,00	

Bernsteinsaures Chinidin bildet perlglänzende Prismen. HENRY u. DELONDRE.

Tartersaures Chinidin. — Perlglänzende Krystalle, wie das oxalsaure Salz zu erhalten. VAN HEIJNINGEN. Das rechtstartersaure und das antitartersaure Salz erleiden beim Erhitzen die beim Chinin angegebene Umwandlung in Chinicin. PASTEUR.

Tartersaures Chinidin-Kali? — Aus Chinidin und Weinstein werden in Weingeist lösliche Krystalle erhalten. HENRY u. DELONDRE.

Tartersaures Antimonoxyd und Chinidin. — 1. Man kocht einfach-tartersaures Chinidin einige Stunden mit frisch gefälltem Antimonoxyd und lässt das Filtrat verdunsten. — 2. Man fügt zu kalt gesättigtem wässrigen Brechweinstein Chinidinpulver, erhitzt zum Sieden und scheidet das überschüssige Chinidin zugleich mit dem ausgefällten Antimonoxyd durch Filtriren von der das Doppelsalz und halb-tartersaures Kali haltenden Lösung. — Lange, feine Nadeln, die nach dem Trocknen im Vacuum bei 100° ½ bis 1 Proc. Wasser verlieren. Löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und leicht in kochendem Weingeist, daraus krystallisirend. STENHOUSE.

			STENHOUSE. Mittel. Im Vacuum.	Bei 100°.
48 C	288	47,48	47,87	47,61
2 N	28	4,59		
29 H	29	4,76	5,53	4,87
18 O	144	23,63		
Sb	120,3	19,74	20,53	19,61
$C^{40}N^2H^{24}O^4,HO,SbO^3,C^8H^4O^{10}$	609,3	100,00		

Pikrinsaures Chinidin. — Die Lösung von Chinidin in kochender Pikrinsäure scheidet beim Erkalten Harz aus, auch durch Auflösen in Weingeist und Verdunsten nicht in Krystallen zu erhalten. STENHOUSE.

Wässriges Chinidin wird durch *Gerbsäure* weiss gefällt. VAN HEIJNINGEN. — Chinidin verhält sich wie Chinin gegen *Oelsäure* und *Olivenöl*. ATTFIELD.

Chinidin löst sich in 45 Th. absolutem *Weingeist* bei 8°, in 3,7 Th. kochendem Weingeist. VAN HEIJNINGEN. Es scheidet sich aus der Lösung in Weingeist von 15 bis 18° Baumé in Krystallen oder als Harz, welches beim Behandeln mit wässrigem Weingeist krystallisirt. HENRY u. DELONDRE. — Löst sich in 90 Th. *Aether*. VAN HEIJNINGEN.

Chinicin.

$$C^{40}N^2H^{24}O^4 = C^{40}N^2H^{22}O^4,H^2.$$

Pasteur. *Compt. rend.* 37, 111 und 166.

Erhitzt man ein Chinin- oder ein Chinidinsalz, besonders ein solches, dessen Schmelzpunct unter der Zersetzungstemperatur liegt, so wird in beiden Fällen ein und dasselbe isomere Product, das Chinicin erzeugt. Dasselbe ist schwach rechtsdrehend, gleicht bis auf seine Zusammensetzung dem Cinchonicin (VII, 1656), doch setzt die Lösung von Chinicin in wässriger Traubensäure anfangs besonders rechtstartersaures Chinicin ab, während sich das antitartersaure Salz in der Mutterlauge anhäuft. — Chinicin wird durch Chlorwasser und Ammoniak grün gefärbt, doch schwächer als Chinin. Herapath.

Anhang zu Chinidin und Chinicin.

Chinoïdin.

Sertürner. *Hufel. u. Osann's Journ.* 1829, 95.
Thiel. *Mag. Pharm.* 2, 83.
Buchholz. *N. Tr.* 6, 2, 94.
Gruner. *Br. Arch.* 12, 156.
Geiger. *Mag. Pharm.* 7, 44; *Handb. d Pharm.* 4. *Aufl.* 1, 1048.
Henry u. Delondre. *J. Pharm.* 16, 144; *N. Tr.* 22, 1, 244; Ausz. *Schw.* 60, 343.
Guibourt. *J. chim. méd.* 6, 357; Ausz. *Schw.* 60, 245.
Duflos. *Schw.* 62, 308.
Liebig. *Ann. Pharm.* 58, 348.
Winckler. *Jahrb. pr. Pharm.* 7, 65; 13, 361, *daselbst* 15, 281; *Repert.* 98, 391. — *Jahrb. pr. Pharm.* 17, 32; 18, 367; *Lieb. Kopp* 1849, 373.

Sertürner erkannte die basische Natur des Chinoïdins und unterschied dasselbe als eine besondere unkrystallisirbare Base vom Chinin und Cinchonin. Er ist somit als der Entdecker des amorphen Chinins zu bezeichnen.

Chinoïdin findet sich im Handel als braune harzartige Masse, welche erhalten wird, indem man die bei Bereitung des Chinins und Cinchonins bleibende braune unkrystallisirbare Mutterlauge mit Ammoniak oder Alkalien fällt, den zum Harz zusammenfliessenden Niederschlag mit Wasser wäscht und trocknet. Aehnlich wird auch Sertürner's Chinoïdin erhalten.

Auch die zur Trockne verdampfte Mutterlauge der Chinasulfate wird als Chinoïdin in den Handel gebracht. Geiger.

Ueber Verfälschungen des Chinoïdin's und deren Erkennung s. Walz (*Jahrb. pr. Pharm.* 19, 270); R. Lehmann (*N. Br. Arch.* 61, 132); Volland (*das.* 61, 136); Overbeck (*das.* 61, 304); Wessel u. Wolpert (*das.* 61, 306 und 62, 308); Winckler (*Jahrb. pr. Pharm.* 18, 371).

Es sind dem Anscheine nach 2 Arten von Chinoïdin zu unterscheiden:

a. *Chinidin haltend, mit kleineren Mengen Chinin, Cinchonin und Harz.* Löst sich reichlich in Aether. Wird aus geringeren Chinarinden, nicht aus China regia oder flava dura erhalten. Winckler.

Chinoïdin des Handels hielt 72,75 Proc. C, 7,30 H und 8,68 N, und war in 3 Proc. Chinin, 6 bis 8 Proc. Cinchonin und 50 bis 60 Proc. Chinidin zerlegbar. Löst man dieses in verdünnter Schwefelsäure, erwärmt die Lösung einige Stunden, so dass sie dunkelbraun geworden, so liefert sie beim Erkalten

wenig oder keine Krystalle von Chinidinsalz. Giesst man sie hierauf in viel Wasser, filtrirt den sich ausscheidenden schwarzen Niederschlag ab, fällt das Filtrat mit Ammoniak und löst den Niederschlag in Schwefelsäure, so werden viel Krystalle von Chinidinsulfat erhalten. — Ausserdem hält das Chinoïdin amorphes Chinin. VAN HEIJNINGEN.

DUFLOS und RODER, welche aus Chinoïdin Chininsulfat zu erhalten glaubten, scheinen ein ähnliches Chinoïdin untersucht und Chinin mit Chinidin verwechselt zu haben.

RODER (*J. chim. méd.* 25, 184) löst Chinoïdin in 4 Th. Weingeist, fügt allmählich 1/2 Th. Chlorzinn in 2 Th. Wasser gelöst hinzu, wo ein harziger Niederschlag entsteht und fällt die decanthirte Flüssigkeit mit Ammoniak. Der grauweisse Niederschlag wird gewaschen, nochmals wie das ursprüngliche Chinoïdin behandelt, mit Ammoniak wieder gefällt, in Weingeist gelöst und mit Schwefelsäure verbunden, wo das Sulfat krystallisirt. WINCKLER erhielt so keine Krystalle.

DUFLOS (*Schw.* 62, 308) mischt die zum Syrup abgedampfte unkrystallisirbare Mutterlauge unter Umrühren mit ihrem halben Gewicht Vitriolöl, verdünnt nach einigen Stunden mit Wasser, neutralisirt fast mit Kalkmilch, kolirt, presst und digerirt das Filtrat mit viel Thierkohle. Die nochmals filtrirte Flüssigkeit wird mit Kalkmilch gefällt, worauf man den Niederschlag sammelt, trocknet und mit Weingeist von 80 Proc. auskocht. Aus den Tincturen krystallisirt nach dem Abdestilliren von 2/3 Weingeist und Stehen Cinchonin, aus der Mutterlauge wird durch Neutralisiren mit Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser und Abdestilliren des Weingeists schwefelsaures Chinin (Chinidin, Kr.) erhalten.

b. *Chinoïdin, welches meist unkrystallisirbare Umwandlungsproducte der Chinabasen hält.* — Löst sich nur zu 20 bis 25 Proc., häufig nur zu 5 bis 10 Proc. in reinem Aether. WINCKLER.

Ist zur Darstellung von Chininsulfat nur echte *China regia* oder *China flava dura* angewandt, so hält die braunrothe Mutterlauge weder Chinidin noch Cinchonidin, nur Spuren Chinin und ausschliesslich amorphes Chinin, Cinchonin nebst rothbraunem in Aether unlöslichen Harz. WINCKLER.

Chinoïdin ist stets ein Veränderungsproduct der Chinaalkaloïde, entweder bei der Fabrikation oder beim Trocknen der gefällten Chinabäume gebildet. Hierbei bewirkt besonders das Sonnenlicht die Veränderung, wie sich auch Chinin- und Cinchoninsalze an der Sonne rothbraun färben. PASTEUR. — Chinoïdin ist ein Gemenge von amorphem Chinin und 2 nicht bitteren Harzen, kein besonderes Alkaloïd. WINCKLER.

Der durch käuflichen Aether aus Chinoïdin aufgenommene Antheil, welcher beim Verdampfen des Aethers und Wiederaufnehmen des Rückstandes mit reinem Aether ungelöst bleibt, verhält sich völlig wie ein aus Cinchonin durch Vitriolöl gebildetes Umwandlungsproduct (VII, 1630), auch bildet er ein Platinsalz mit 22,5 bis 23,5 Proc. Platin, gelb, locker und feinpulvrig. WINCKLER.

Chinoïdin sättigt die Säuren, liefert beim Destilliren mit Kalilauge viel Chinolin, aber bildet unkrystallisirbare Salze. Löst man es in Säuren, fällt durch Ammoniak oder kohlensaures Natron, schüttelt mit Aether, der meist alles löst, und verdunstet den Aether, so bleibt dem ursprünglichen Chinoïdin ähnlicher amorpher Rückstand. Auch durch Erwärmen von Chinoïdin mit wässrigem Kupfervitriol, der es unter Abscheidung von Kupferoxyd löst, Entfernen des Kupfers mit Hydrothion und Fällen mit Alkali wird dieses amorphe Chinin erhalten. Es hält im Mittel 73,65 Proc. C, 7,63 H und 8,79 N, löst sich nicht in kaltem, etwas in heissem Wasser, neutralisirt die Säuren zu unkrystallisirbaren Salzen, aus denen es durch Ammoniak und kohlensaure Alkalien wieder gefällt wird. Das Platinsalz gleicht dem Chininsalz, hält 32,44 Proc. C, 3,86 H und 26,37 Pt. Dieses amorphe Chinin löst sich in 2 Th. Weingeist, durch Wasser als Harz fällbar, und in Aether. LIEBIG. Sehr fieberwidrig. HEUSCHAUER (*Ann. Pharm.* 60, 116).

WINCKLER's *amorphes Chinin* wird aus Chinoïdin oder aus der Sulfatmutterlauge erhalten.

1. *Aus der Chininsulfat-Mutterlauge.* — Man sättigt die mit heissem Wasser verdünnte Mutterlauge mit Glaubersalz und fällt sie in Antheilen mit kohlensaurem Natron, so lange dadurch noch dunkelbraunes Harz ausgeschieden wird, und bis die aufstehende Flüssigkeit weingelb erscheint. Das ausgeschiedene Harz hält von Chinaalkaloïden nur kleine Mengen Cinchonin und amorphes Chinin, welche durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Aether und Weingeist ausgezogen werden können. — Aus der weingelben Flüssigkeit fällt überschüssiges kohlensaures Natron weisse, zum gefärbten Harz zusammensinternde Flocken, welche Cinchonin und amorphes Chinin halten und aus denen man ersteres durch wiederholtes Auflösen in Aetherweingeist, Auskrystallisirenlassen, Fällen der weingeistigen Lösung mit viel Aether und Auflösen in reinem Aether beseitigt. WINCKLER.

2. *Aus Chinoïdin.* — Man vermischt Chinoïdin mit seinem Gewicht Vitriolöl und lässt bei nicht mehr als 37° stehen, bis der Syrup ganz gleichförmig geworden ist, wozu bei grösseren Mengen mehrere Tage nöthig, verdünnt, filtrirt, fällt das heisse Filtrat mit kohlensaurem Natron und wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser. Er ist noch gefärbt, daher man in 12 Th. Wasser vertheilt, mit Essigsäure bis zur fast vollständigen Lösung versetzt, mit Thierkohle entfärbt, mit Ammoniak fällt, diese Operationen wiederholt, wäscht und trocknet. Das blassgelbe, zum electrischen Pulver leicht zerreibliche Harz hält noch Cinchonin, welches beim Auflösen in Aether zurückbleibt; der in Aether lösliche Theil bildet mit Schwefelsäure ein durch leichte Löslichkeit vom Chininsulfat zu unterscheidendes Salz. Wird dieses durch Auskrystallisiren von beigemengtem Chininsulfat möglichst befreit, in neutraler Lösung mit phosphorsaurem Natron versetzt, wobei sich nach Tagen noch sehr wenig phosphorsaures Chinin abscheidet, filtrirt und verdunstet, so bilden sich 2 Schichten, aus deren unterer Ammoniak das amorphe Chinin fällt.

Durch gebrochenes Fällen seiner salzsauren Lösung mit kohlensaurem Natron lässt sich Chinoïdin in ein in Aether unlösliches Harz und in einen an Alkaloïden reicheren blassgelben Antheil zerlegen.

Fällt man das amorphe Chinin aus dem Sulfat durch kohlensaures Natron, so sintern die weissen Flocken sogleich zum harten gelben Harz zusammen, welches nach dem Waschen mit heissem Wasser und Trocknen im Wasserbade sich ganz in Aether löst. Die mit $^1/_{10}$ Weingeist vermischte ätherische Lösung setzt bei freiwilligem Verdunsten ausser etwa beigemengtem Cinchonin keine Krystalle ab, auch trocknet sie nach unvollständigem Neutralisiren mit Schwefelsäure zum amorphen gelben Gummi ein, welches zum fast weissen Pulver zerreiblich, sich leicht in jeder Menge kalten Wassers löst, und im Wasserbade getrocknet 10,65 Proc. Schwefelsäure hält. Tropft man in ätherisches amorphes Chinin weingeistige Schwefelsäure, so fällt das Sulfat als gelber Syrup nieder. Auch das salzsaure (und essigsaure) Salz ist unkrystallisirbar, nicht durch unterschwefligsaures Natron, durch Chlorquecksilber in lockeren Flocken fällbar. WINCKLER.

Als *Quinio* beschreibt BATKA (*Chem. Centr.* 1859, 913; *Pharm. Viertelj.* 9, 277) ein chininreiches, gelbes Harz, durch Ausziehen von frischen Chinarinden mit Kalk und Weingeist gewonnen, dem Chinoïdin ähnlich. Es sei die Form, in welcher die Rinde die Chinabasen enthalte.

Gepaarte und vom Chinin oder Chinidin abgeleitete Verbindungen.

Hydrochinin.

$$C^{40}N^2H^{26}O^6 = C^{40}N^2H^{24}O^4,H^2.$$

SCHÜTZENBERGER. *Compt. rend.* 46, 1065; *J. pr. Chem.* 74, 227; *Ann. Pharm.* 108, 347; *Chem. Centr.* 1858, 541; *Lieb. Kopp* 1858, 370.

Hydrate de quinine, hält H^2O^2 mehr als Chinin.



Wird aus Chinin mit Hülfe von Zink und verdünnter Schwefelsäure wie Hydrocinchonin erhalten. S. VII, 1656.

Amorphes Harz, fast ebenso bitter wie Chinin. Erweicht bei 35°, schmilzt bei 100°. (Als gewässertes Hydrochinin ?Kr.). — Das bei 120° getrocknete Hydrochinin hält 2 At. Wasser, von denen eins langsam bei 140°, das zweite bei 150° entweicht.

Hydrochinin zeigt mit *Chlorwasser* und Ammoniak die grüne Färbung des Chinins.

Es verbindet sich mit 1 und mit 2 At. *Wasser*. S. oben.

	Bei 140°.		Schützenb.		Bei 120°.		Schützenb.
40 C	240	68,37	68,40	40 C	240	66,66	66,19
2 N	28	7,98		2 N	28	7,78	
27 H	27	7,69	7,53	28 H	28	7,78	7,93
7 O	56	15,96		8 O	64	17,78	
$C^{40}N^2H^{26}O^6$+HO	351	100,00		+2HO	360	100,00	

Die *Hydrochininsalze* sind löslicher als die Chininsalze. Das schwefelsaure Salz krystallisirt schwierig. Das *Platindoppelsalz* hält bei 100° 26,2 Proc. Platin ($C^{40}N^2H^{26}O^6.2HCl,2PtCl^2$ = 26,2 Proc. Pt).

Hydrochinin löst sich in *Weingeist* und *Aether*.

Oxychinin.

$$C^{40}N^2H^{24}O^6 = C^{40}N^2H^{22}O^6,H^2.$$

Schützenberger. *Compt. rend.* 47, 81; *J. pr. Chem.* 75, 124; *Ann. Pharm.* 108, 350; *Chem. Centr.* 1858, 678; *Lieb. Kopp* 1858, 371.

Man kocht schwefelsaures Chinin mit wässrigem salpetrigsauren Kali und fällt nach dem Aufhören der Stickgasentwicklung die erkältete Lösung mit Ammoniak. Der weisse krystallische Niederschlag wird durch Auflösen in Weingeist, Verdunsten im Wasserbade und Trocknen des zurückbleibenden Harzes bei 130° wasserfrei erhalten.

Farbloses durchscheinendes Harz, das bei 140° nicht schmilzt. Weniger bitter wie Chinin.

	Bei 150°.		Schützenberger.
40 C	240	70,59	70,32
2 N	28	8,23	6,36(?)
24 H	24	7,06	7,40
6 O	48	14,12	15,92
$C^{40}N^2H^{24}O^6$	340	100,00	100,00

Oxychinin nimmt in Berührung mit *Wasser* viel davon auf und verwandelt sich in Krystallkörner, die bei 100° schmelzen. Es löst sich wenig in Wasser.

Das *Platindoppelsalz*, $C^{40}N^2H^{24}O^6,2HCl,2PtCl^2$ hält 25,90 Proc. Platin (Rechn. = 25,95 Proc. Pt).

Oxychinin löst sich in *Weingeist* und *Aether*.

Chininschwefelsäure.

$$C^{40}N^2H^{24}SO^7 = C^{40}N^2H^{24}O^4,SO^2.$$

SCHÜTZENBERGER. *Compt. rend.* 47, 236.

Acide sulfoquinique.

Wird durch Auflösen von Chinin in rauchendem Vitriolöl wie Cinchoninschwefelsäure (VII, 1658) erhalten und gleicht dieser.

Das Barytsalz liefert nach dem Trocknen bei 100° 27,02 Proc. schwefelsauren Baryt (Rechn. für $C^{40}N^2H^{23}BaO^4,SO^3$ = 26,99 BaO,SO^3). Es schmeckt bitter.

Formechinin.

$$C^{42}N^2H^{26}O^4 = C^{40}N^2H^{21}(C^2H^3)O^4,H^2.$$

AD. STRECKER. *Ann. Pharm.* 91, 164.

Methylchinin. Beim Hinzurechnen von 1 At. H = Methylchininium, dem Ammonium entsprechend. Nur in Verbindung von Hydriod bekannt.

Versetzt man ätherisches Chinin mit Jodformafer, so schiessen nach einigem Stehen Krystalle von Hydriod-Formechinin an, dem Hydriod-Vinechinin im Verhalten gegen Ammoniak und Kalilauge gleichend.

Bei 110°.			STRECKER.
40 C	252	54,08	54,2
2 N	28	6,01	
27 H	27	5,79	5,9
4 O	32	6,87	
J	127	27,25	26,9
$C^{40}N^2H^{23}(C^2H^3)O^4,HJ$	466	100,00	

Vinechinin.

$$C^{44}N^2H^{28}O^4 = C^{40}N^2H^{21}(C^4H^5)O^4,H^2.$$

AD. STRECKER. *Ann. Pharm.* 91, 163.

Aethylchinin. Beim Hinzurechnen von 1 At. H = Aethylchininium der Ammoniumtheorie. Nur als Hydrat und in Salzen bekannt.

Jodvinafer bildet in Berührung mit weingeistigem oder ätherischem Chinin nach einigen Stunden gelbe Nadeln von Hydriod-Vinechinin, deren wässrige Lösung durch Silberoxyd in Jodsilber und stark alkalisches wässriges Vinechinin verwandelt wird. Verdunstet man letzteres neben Vitriolöl, löst den amorphen Rückstand in Weingeist und vermischt mit Aether, so wird ein Syrup gefällt, der sich allmählich in farblose Nadeln, wohl von *Vinechininhydrat* verwandelt.

Schmeckt in wässriger Lösung kaustisch und bitter. — Entwickelt beim Erhitzen auf 120° Geruch nach Chinolin und zersetzt sich. — Die concentrirte weingeistige Lösung wird durch Jodvinafer nicht verändert.

Löst sich leicht in *Wasser*. Bildet mit den *Säuren* einfach- und zweifach-saure Salze. Wässriges Vinechinin zieht aus der Luft Kohlensäure an und wird zu krystallisirbarem, alkalisch reagirendem Salz.

Schwefelsaures Vinechinin. — A. *Einfach.* — Man zerlegt Hydriod-Vinechinin mit schwefelsaurem Silberoxyd. Krystalle, die bei 110° 14,8 Proc. = 8 At. Wasser verlieren (Rechn. = 15,2 Proc. HO). Löst sich wenig in Wasser, leichter als B in Weingeist.

Getrocknet.			STRECKER.
$C^{44}N^2H^{28}O^4$	352	87,78	
HO	9	2,24	
SO^3	40	9,98	10,1
$C^{44}N^2H^{28}O^4,HO,SO^3$	401	100,00	

B. *Zweifach.* — Mit Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction versetztes wässriges Vinechinin lässt beim Eindampfen Syrup, der in Berührung mit absolutem Weingeist zu Krystallen wird, durch Waschen mit Weingeist von überschüssiger Säure zu befreien. — Nadeln von saurer Reaction, die nach dem Trocknen über Vitriolöl bei 120° 8,2 Proc. = 4 At. Wasser (Rechn. = 7,4 Proc.) verlieren. — Löst sich sehr leicht in Wasser, ohne beim Verdunsten zu krystallisiren, aus der conc. Lösung fällt Kalilauge in Wasser löslichen Niederschlag (wohl von einfach-schwefelsaurem Salze). Löst sich wenig in Weingeist.

Getrocknet.			STRECKER.
$C^{44}N^2H^{28}O^4$	352	78,22	
2HO	18	4,00	
$2SO^3$	80	17,78	18,2
$C^{44}N^2H^{28}O^4,2HO,2SO^3$	450	100,00	

Hydriod-Vinechinin. — Durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Wasser zu reinigen. — Sehr leichte farblose seidenglänzende Nadeln, neutral, unveränderlich bei 110°, schmilzt bei höherer Temperatur ohne Gewichtsverlust und erstarrt beim Erkalten glasartig. Schmeckt sehr bitter. Löst sich reichlich in kochendem Wasser, nicht durch Ammoniak, durch viel Kalilauge nach einigem Stehen unverändert fällbar. Löst sich in Weingeist, nicht in Aether.

Bei 100°.			STRECKER. Mittel.
44 C	264	55,00	54,9
2 N	28	5,83	
29 H	29	6,04	6,2
4 O	32	6,67	
J	127	26,47	26,4
$C^{44}N^2H^{28}O^4,HJ$	480	100,00	

Salzsaures Vinechinin. — Wird schwierig aus Salzsäure und wässrigem Vinechinin, leichter durch Zerlegen von salpetersaurem

Vinechinin mit Kochsalz erhalten. — Feine Nadeln zu Halbkugeln vereinigt. Neutral. Löst sich viel leichter in kochendem als in kaltem Wasser.

	Bei 120°.		Strecker.
$C^{44}N^2H^{29}O^4$	353	90,86	
Cl	35,5	9,14	9,1
$C^{44}N^2H^{28}O^4,HCl$	388,5	100,00	

Salpetersaures Vinechinin krystallisirt beim Eindampfen nicht.

Chlorplatin-salzsaures Vinechinin. — Gelber Niederschlag, aus der Lösung in kochendem Wasser beim Erkalten in undeutlichen Krystallen anschiessend.

	Bei 110°.		Strecker.
$C^{44}N^2H^{28}O^4,2HCl,4Cl$	567	74,18	
2Pt	197,4	25,82	25,4
$C^{44}N^2H^{28}O^4,2HCl,2PtCl^2$	764,4	100,00	

Vinechininhydrat löst sich leicht in *Weingeist.*

Vinechinidin.

$$C^{44}N^2H^{28}O^4 = C^{40}N^2H^{21}(C^4H^5)O^4,H^2.$$

Stenhouse. *Ann. Pharm.* 129, 20.

Aethylchinidin oder *Aethylchinidium.* — Nur in Verbindung mit Wasser und Säuren bekannt.

Wird als Hydriod-Vinechinidin durch halbstündiges Erhitzen von Chinidin mit überschüssigem Jodvinafer erhalten. Scheidet man aus der Lösung dieses Salzes das Jod durch Silberoxyd, so hält das Filtrat wässriges Vinechinidin, dessen alkalische bittere Lösung beim Verdunsten Kohlensäure aufnimmt, aber keine Krystalle lässt.

Schwefelsaures Jodvinechinidin wird wie die entsprechende Chininverbindung erhalten. Herapath.

Hydriod-Vinechinidin. — Auch durch nochmaliges Behandeln von conc. wässrigem Vinechinidin mit Jodvinafer wird nur dieses Salz, keine Verbindung eines Bivinechinidins erhalten. — Lange, seidenartige Nadeln, kaum löslich in kaltem Wasser, aus kochendem verdünnten Weingeist zu erhalten.

	Bei 100°.		Stenhouse.
$C^{44}N^2H^{29}O^4$	353	73,54	
J	127	26,46	26,39
$C^{44}N^2H^{23}(C^4H^5)O^4,HJ$	480	100,00	

Chlorplatin-salzsaures Vinechinidin. — Man zerlegt die Hydriodverbindung mit Chlorsilber und fällt das Filtrat mit Chlorplatin. — Blassgelbes Pulver. Löst sich kaum in kaltem oder kochendem Wasser, in heisser verdünnter Salzsäure etwas reichlicher.

	Bei 100°.		STRECKER.
$C^{44}N^2H^{26}O^4$	352	46,02	
2HCl,4Cl	215	28,12	
2Pt	197,4	25,86	25,61
$C^{40}N^2H^{22}(C^4H^5)O^4$,2HCl,2PtCl²	764,4	100,00	

Benzoylchinin.

$$C^{54}N^2H^{28}O^6 = C^{40}N^2H^{22}(C^{14}H^5O^2)O^4.$$

SCHÜTZENBERGER. *Compt. rend.* 47, 234.

Man übergiesst bei 130° getrocknetes Chinin mit Chlorbenzoyl, wo das Chinin unter Freiwerden von Wärme zum dicken Syrup zerfliesst, aus salzsaurem Benzoylchinin und überschüssigem Chlorbenzoyl gebildet. Man löst in Wasser, fällt die Base durch Ammoniak und trocknet die niederfallende weisse Harzmasse bei 140°, wobei sie viel Wasser verliert.

	Bei 140°.		SCHÜTZENBERGER.
54 C	324	75,70	75,76
2 N	28	6,54	
28 H	28	6,54	6,76
6 O	48	11,22	
$C^{40}N^2H^{22}(C^{14}H^5O^2)O^4$	428	100,00	

Färbt sich mit *Chlorwasser* und *Ammoniak* grün. — Das *Platindoppelsalz* hält 23,2 Proc. Platin (Rechn. für $C^{40}N^2H^{22}(C^{14}H^5O^2)O^4$, 2HCl,2PtCl² = 23,5 Pt).

Verbindungen der Chinabasen mit Schwefelsäure und Jod.

HERAPATH. 1. *Phil. Mag.* (4) 3, 161; 4, 186; *Chem. Soc. Qu. J.* 5, 177; Ausz. mit Bemerk. von ZAMMINER: *Ann. Pharm.* 84, 149; *Lieb. Kopp* 1852, 148. — 2. *Phil. Mag.* (4) 6, 346; *Ann. Pharm.* 88, 207; *J. pr. Chem.* 61, 82; *N. Ann. Chim. Phys.* 40, 249. — 3. *Phil. Mag.* (4) 6, 171; *J. pr. Chem.* 61, 87; 2 u. 3 im Ausz. *Lieb. Kopp* 1853, 198. — 4. *Phil. Mag.* (4) 7, 352; *Dingl.* 134, 370; *J. pr. Chem.* 62, 367; *Lieb. Kopp* 1854, 156. — 5. *Phil. Mag.* (4) 9, 366; *J. pr. Chem.* 65, 380; *Lieb. Kopp* 1855, 150. — 6. *Phil. Mag.* (4) 14, 224; *J. pr. Chem.* 72, 104; *Lieb. Kopp* 1857, 405. — 7. *Chem. Gas.* 1858, 56; *J. pr. Chem.* 74, 415. — 8. *Chem. Gas.* 1858, 70; *J. pr. Chem.* 74, 411; Ausführl. *Chem. Soc. Qu. J.* 11, 130. — 9. *Chem. Gas.* 1858, 437; Ausz. *J. pr. Chem.* 76, 364; *Chim. pure* 1, 39; Ausführl. *Chem. Soc. Qu. J.* 11, 180; 7 bis 9 im Ausz. *Lieb. Kopp* 1858, 364.

HAIDINGER u. STOKES. *Wien. Acad. Ber.* 10, 106; *Pogg.* 89, 250; *Lieb. Kopp* 1853, 198.

Löst man das 2-fach-schwefelsaure Salz einer Chinabase in einem warmen Gemenge von Weingeist und Essigsäure, oder in verdünnter Schwefelsäure und vermischt mit warmer weingeistiger Jodlösung, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle ab, welche man mit Weingeist und Wasser wäscht und bei 93° trocknet.

Die Krystalle enthalten stets Jod, Schwefelsäure und die Basis; sie sind auffallend gefärbt, von verschiedener Körper- und Oberflächenfarbe, polarisiren selbst in äusserst dünnen Platten das Licht sehr vollständig und zeigen auch im Uebrigen die optischen Eigenschaften der Turmalinplatten oder Nichol'schen Prismen, so dass sie statt dieser dienen können.

Die Lösung der Krystalle färbt Stärkmehl blau. Sie fällt aus salpetersaurem Silberoxyd Jodsilber, zugleich mit einer nur in conc. Salpetersäure löslichen Verbindung. Die Krystalle entwickeln mit Salpetersäure Joddampf und Salpetergas, sie lösen sich rasch in Vitriolöl, röthen sich mit kalter conc. Salzsäure und bilden mit kochender eine gelbe Lösung, aus der sich matte gelbe Nadeln scheiden. Hydrothion, lösliche Schwefelmetalle, schweflige Säure und Chlorwasser entfärben die weingeistige Lösung sogleich; aus der mit wenig Hydrothion-Ammoniak oder Schwefelkalium behandelten Lösung scheiden Alkalien die angewandte Chinabase. Wässrige Alkalien und alkalische Erden entziehen Schwefelsäure und lassen einen gelben Rückstand, welcher Jod und die Base hält. Ammoniak löst die Krystalle.

Die Krystalle lösen sich kaum in Wasser, wenig in kalten verdünnten Säuren und wenig in schwachem Weingeist. Sie lösen sich mit brauner Farbe in kochendem Weingeist, daraus beim Erkalten krystallisirend, durch Wasser als braune amorphe Niederschläge fällbar. Sie lösen sich kaum in Aether und Chloroform.

Hält eine Lösung zugleich Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin als zweifach-schwefelsaure Salze, so scheidet Jodtinctur zuerst das Chininsalz, dann ein Gemenge von Cinchonidin- und Chininsalz, darauf das Chinidinsalz aus, während das löslichere Cinchoninsalz nur dann (gemengt mit Chinidinsalz) anschiesst, wenn grössere Mengen Cinchonin vorhanden waren. So lässt sich leicht das Cinchonidin im Cinchonin, das Chinidin im Chinin nachweisen.

1. *Schwefelsaures Jodchinin.* — *Herapathit* im engeren Sinne. Man erhitzt 100 Grm. 2-fach-schwefelsaures Chinin, 1440 Gr. Holzessigsäure und 120 Gr. verdünnter Schwefelsäure (10 Proc. wasserfreie Säure haltend) auf 100° und tropft 30 Gr. in 1150 Gr. Weingeist gelöstes Jod ein, wo die Mischung nach längerem Erkälten auf 4°5 reichlich Krystalle absetzt, die man bei 4°5 mit Essigsäure wäscht, wiederholt aus kochendem Weingeist von 0,838 spec. Gew. umkrystallisirt, mit kaltem Weingeist wäscht und bei 32°, endlich neben Vitriolöl trocknet. Später empfiehlt Herapath 100 Gr. 2-fach-schwefels. Chinin, 1920 Gr. Essigsäure von 1,042 spec. Gew., 480 Gr. Weingeist von 0,837 und 60 Gr. weingeistige Jodlösung. S. über die Darst. grosser Krystalle zu optischen Zwecken Herapath (2 und 4). — Länglich-rechteckige, quadratische, 8-eckige und rhombische Blättchen, auch Nadelsterne oder grosse, sehr dünne Platten. Im zurückgeworfenen Lichte glänzend cantharidengrün, metallglänzend, bei durchfallendem Lichte sehr blass olivengrün, farblos und völlig durchsichtig. Die weingeistige Lösung ist orange gefärbt. Senkrecht zur Axe polarisirte Blättchen erscheinen roth, braunroth

oder schwarz. Spec. Gew. 1,895 bei 15°. — Löst sich in 1000 Th. kochendem Wasser, in 650 Th. kochendem Weingeist von 0,837 spec. Gew. bei 13°9, in 50 Th kochendem Weingeist. Löst sich in 750 Th. Essigsäure von 1,042 spec. Gew. bei 15°5, in 60 Th. kochender, bei längerem Kochen entweicht Jod.

Die (neben Vitriolöl getrockneten, HAUERS) Krystalle verlieren bei 100° 2,49 Proc., HERAPATH, 2,27 bis 2,48 Proc. Wasser, HAUERS; dabei geht kein Jod fort, doch färben sich die Krystalle braunroth und werden beim Erkalten erst durch Aufnahme von Wasser wieder grün (3 At. HO = 2,24 Proc.). HAUERS.

Bei 100°.			HERAPATH.	Neben Vitriolöl.			HAUERS.
80 C	480	40,81	41,35	80 C	480	39,89	39,39
4 N	56	4,76	3,54	4 N	56	4,64	
51 H	51	4,34	4,70	54 H	54	4,48	4,67
11 O	88	7,48	9,61	14 O	112	9,36	
3 SO^3	120	10,19	9,77	3 SO^3	120	9,96	9,98
3 J	381,3	32,42	30,83	3 J	381,3	31,67	31,69
$2C^{40}N^2H^{24}O^4,3(HO,SO^3),3J$	1176,3	100,00	100,00	+3Aq.	1203,3	100,00	

HERAPATH gab die augenscheinlich unrichtige Formel $C^{67}N^2H^{33}O^5J^3$, $2(HO,SO^3)$ + 3Aq.; Er fand früher 10,6 Proc. SO^3, 32,6 Jod, 42,7 Chinin und 14,1 Wasser. HAUERS' Analyse wurde in meinem Laboratorium angestellt. KR.

2. *Jodaethylchinin.* — *Entweder* dünne Nadeln, völlig undurchsichtig, *oder* dickere Platten, in dünnen Schichten mit dunkelpurpurrother Farbe durchsichtig, im auffallenden Lichte metallgrün glänzend, *oder* dunkel- oder orangerothe Blätter mit orangegelber Farbe durchsichtig.

3. *Schwefelsaures Jodchinidin.* — Wird die verdünnte Lösung von 2-fach-schwefelsaurem Chinidin mit 1/3 oder 1/2 Maass Weingeist auf 70 bis 80° erwärmt und mit wenig Jodtinctur versetzt, so krystallisiren lange vierseitige Säulen von tief granatrother Farbe, purpurroth im reflectirten, dunkelbraunroth im durchfallenden Lichte. Sie lösen sich in 121 Th. kaltem, 31 Th. kochendem Weingeist, durch Wasser als zimmtbraunes Pulver fällbar.

Sie halten 32,76 Proc. C, 4,44 N, 3,98 H, 6,34 SO^3, 39,73 J, nach HERAPATH der Formel $C^{35}N^2H^{19}O^4J^2,SO^3,HO$ + 5 Aq. entsprechend. — Andere und optisch verschiedene Krystalle werden erhalten, wenn man in concentrirtes 2-fach-schwefelsaures Chinidin, welches mit 30 bis 40 Maass Weingeist versetzt wurde, unter 70° Temp. Jodtinctur eintropft. HERAPATH (9).

4. *Schwefelsaures Jodaethylchinidin* wird nur in einer Form, dem dunkelpurpurrothen Aethylchininsalze gleichend erhalten.

5. *Schwefelsaures Jodchinicin.* — Wird bei Darst. von 3 als dunkelblutrothes Harz erhalten.

6. *Schwefelsaures Jodcinchonin.* — Lange vierseitige purpurschwarze Nadeln, tief purpurroth im durchfallenden, dunkelpurpurblau im reflectirten Lichte. Dünne Blättchen lassen citrongelbes Licht durch. — Hält im Mittel 27,70 Proc. C, 3,31 N, 3,49 H, 50,41 J und 5,23 SO^3, nach HERAPATH = $C^{35}N^2H^{19}O^2J^2,SO^3,HO$ + 6 Aq.

7. *Schwefelsaures Jodcinchonidin.* — Wird in 3 verschiedenen Formen mit von einander abweichendem Wassergehalt erhalten. a. In grünen Blättern mit blauer Körper-, messinggelber Oberflächenfarbe. Sie halten im Mittel 35,49 Proc. C, 4,31 H, 8,63 SO^3 und 39,22 J, nach HERAPATH $= C^{67}N^2H^{33}O^6J^3,2(SO^3,HO) + 5$ Aq. Diese Krystalle absorbiren das Licht so stark wie das Chininsalz. — b. Bleibt a lange in schwefelsäurehaltiger Mutterlauge liegen, so entstehen lange goldgelbe seidenglänzende Nadeln, 4 At. Wasser mehr als a haltend, durch Umkrystallisiren aus Weingeist in a zu verwandeln. — c. Die Nadeln behalten ihre gelbe Farbe an der Luft, aber werden neben Vitriolöl oder bei 100° olivengrün unter Verlust von 5,32 Proc. = 6 At. Wasser. Auch das olivengrüne Salz lässt nach dem Lösen in Weingeist a anschiessen.

8. WITTSTEIN's Cinchonidin liefert mit Jod und Schwefelsäure ein Salz von tief bisterbrauner Körper- und röthlichbrauner Oberflächenfarbe, vom vorigen zu unterscheiden. HERAPATH.

Anhang zu den Chinabasen.

1. *Chinagelb.* — Zieht man das mit Aether erhaltene Extract der Chinarinde mit kaltem Wasser aus und verdunstet, so wird ein gelber extractiver Farbstoff von herbem Geschmack erhalten, welcher mit Thonerdehydrat einen Lack bildet, aus dem Weingeist nichts aufnimmt, Säuren den Farbstoff in schwach geröthetem Zustande scheiden. HENRY u. PLISSON (*J. Pharm.* 13, 371). Das Gelb ist leicht in Wasser und Weingeist, wenig in Aether löslich, durch Bleiessig, nicht durch Brechweinstein und Galläpfeltinctur fällbar. PELLETIER u. CAVENTOU.

2. *Bitteres Alkaloïd der Caraparinde.* — Wird der nacheinander mit Aether und kaltem Weingeist ausgezogenen Rinde durch kochenden Weingeist entzogen. Man dampft die rothe Tinctur ab, zieht den Rückstand mit kochendem Wasser aus, kocht die Lösung mit Bittererde und entzieht dem Niederschlage das Alkaloïd durch kochenden Weingeist. — Gelbliche, sehr bittere, alkalisch reagirende Masse, deren weingeistige Lösung durch Gallustinctur und durch kleesaures Ammoniak gefällt wird, der letztere Niederschlag löst sich in Essigsäure und leicht in Weingeist. — Das essigsaure Salz ist nicht krystallisirbar. PETROZ u. ROBINET (*J. Pharm.* 7,349; *N. Tr.* 6, 2, 194).

3. Die *Copalcherinde,* nach PEREIRA von *Croton Pseudochina* stammend, hält eine bittere organische Base, löslich in Aether, aus ihren Salzen durch Ammoniak fällbar, welche sich mit Chlor und Ammoniak wie Chinin grün färbt. HOWARD (*Pharm. J. Trans.* 14, 319; *Pharm. Viertelj.* 4, 458).

4. Jamaïcin.

HÜTTENSCHMID. *Diss. sist. analys. Geoffroyae jamaic. et surinam.* Heidelberg 1824; *Mag. Pharm.* 7, 287.

BUCHNER. *Repert.* 56, 164.

WINCKLER. *Jahrb. pr. Pharm.* 2, 162; *Pharm. Centr.* 1840, 120.

GASTELL. *Schweiz. Pharm. Wochenschr.* 1865, 97; *N. Repert.* 14, 211.

Von HÜTTENSCHMID 1824 in der Rinde von *Geoffroya jamaïcensis* entdeckt; ist wie GASTELL (dessen Abhandlung erst nach Abdruck des Artikels Berberin bekannt wurde), an dem von HÜTTENSCHMID selbst dargestellten Jamaïcin zeigte, einerlei mit Berberin (VII, 1612).

Darstellung. Man kocht die Rinde wiederholt mit Weingeist aus, destillirt vom Filtrate den meisten Weingeist ab, löst den Rückstand in Wasser, versetzt das Filtrat mit Bleiessig, leitet ohne zu filtriren Hydrothion ein bis zur völligen Fällung des Bleis und versetzt das Filtrat mit Schwefelsäure, wo Körner von schwefelsaurem Jamaïcin niederfallen, von denen man durch Abdampfen und Erkälten der übrigen Flüssigkeiten noch mehr erhält. Man löst das gesammelte und ausgepresste schwefelsaure Jamaïcin in Wasser, digerirt es mit kohlensaurem Baryt, filtrirt kochend und dampft zum Krystallisiren ein. HÜTTENSCHMID. — Verdunstet man die vom Blei befreite Lösung zur Trockne und zieht den Rückstand mit wenig kaltem Weingeist aus, so bleibt essigsaures Jamaïcin ungelöst, während ein *gelber Farbstoff* aufgenommen wird, doch ist dieser nach BUCHNER als unreines Jamaïcin zu betrachten. — BUCHNER vermischt das mit heissem Wasser bereitete, getrocknete und gepulverte Extract mit frisch geglühter Kohle und entzieht dem Gemenge das Jamaïcin durch wiederholtes Behandeln mit warmem Weingeist.

Eigenschaften. Pomeranzengelbe durchscheinende quadratische Tafeln, unter 100° schmelzbar. HÜTTENSCHMID. Gelbbraunes Krystallpulver oder gelbe Nadeln. GASTELL. Geruchlos und bitter, neutral gegen Pflanzenfarben. Lässt sich nicht durch Kohle entfärben.

Schmilzt beim *Erhitzen* zur braunrothen Flüssigkeit, bläht sich stark auf und verbrennt, Curcuma röthende, nach geröstetem Kakao riechende Dämpfe entwickelnd.

Löst sich nach HÜTTENSCHMID leicht, nach BUCHNER schwer in *Wasser*, die Lösung in 50 Th. Wasser ist schön gelb. WINCKLER. — *Kali* und *Ammoniak* färben die wässrige Lösung rothbraun. GASTELL.

Die *Jamaïcinsalze* sind bitter, krystallisch, in Wasser und Weingeist löslich, nicht durch Thierkohle zu entfärben. Wässriges Jamaïcin fällt die meisten Metallsalze. — Das *phosphorsaure* Salz bildet citrongelbe Körner, das *schwefelsaure* schwefelgelbe Nadeln, so auch das salzsaure, welches unter 100° schmilzt. Das *salpetersaure* Salz bildet gelbe Krystallrinden, welche sich in Wasser und Weingeist lösen und unter 100° schmelzen. — Wässriges Jamaïcin wird durch *Oxalsäure*, nicht durch *Tartersäure*, nach einiger Zeit krystallisch gefällt. HÜTTENSCHMID. — Jamaïcin zeigt das Verhalten des Berberins gegen *1-fach* und *2-fach Jodkalium*, *2-fach-chromsaures Kali*, *Silbersalpeter*, *unterschwefligsaures Silberoxyd-Natron*, *Chlorgold* und *Cyankalium*, auch fällen überschüssige Mineralsäuren die wässrige Lösung seiner Salze. Das *Chlorplatin-salzsaure Jamaïcin* wird als rothgelber gallertartiger Niederschlag gefällt, welcher beim Erwärmen flockig wird und bei 100° 17,75 Proc. Platin hält (Rechn. für Chlorplatin-salzsaures Berberin = 18,22 Proc. Pt). GASTELL.

Essigsaures Jamaïcin. — Dampft man bei Bereitung des Jamaïcins die mit Bleiessig und Hydrothion behandelte Flüssigkeit ohne Zusatz von Schwefelsäure ab, zieht das rückbleibende körnige Extract mit wenig kaltem Weingeist aus und reinigt das Ungelöste durch Umkrystallisiren aus Wasser, so werden gelbe bittere 4-seitige Tafeln erhalten, unter 100° schmelzend, mit Schwefelsäure Essiggeruch entwickelnd, leicht löslich in Wasser und weniger in Weingeist. HÜTTENSCHMID.

Jamaïcin löst sich in *Weingeist*, fast gar nicht in *Aether*. Es wird durch *Galläpfeltinctur* gelb gefällt.

5. Surinamin.

HÜTTENSCHMID. *Dissert.* Heidelberg 1824.
WINCKLER. *Jahrb. pr. Pharm.* 2, 159.

Geoffroyin. — Ein Alkaloïd der Rinde von *Geoffroya surinamensis.* Auch von OVERDUIN 1824 bemerkt, von VAN DER BYLL (*Mulder's Natuur- en Scheikund. Archief* I, 295; Ausz. *Ann. Pharm.* 7, 265) fälschlich für Thonerde gehalten.

Darstellung. Man zieht das weingeistige Extract der Rinde mit Wasser aus, fällt das Filtrat mit Bleiessig, filtrirt, entfernt das Blei der Flüssigkeit mit Hydrothion, filtrirt wieder und verdunstet, wo sich ein Theil des Surinamins abscheidet. Der Rest wird durch Digestion der Flüssigkeit mit Bittererde, Filtriren und weiteres Abdampfen erhalten. HÜTTENSCHMID. Das ausgeschiedene Surinamin ist durch Waschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus kochendem Wasser zu reinigen. 1 Pfd. Rinde liefert 30 Gran. WINCKLER.

Eigenschaften. Weisse, sehr feine, voluminöse wollige Nadeln, von fadem Geschmack, zu 2 Gran ohne Wirkung auf Tauben. Neutral gegen Lackmus und Curcuma.

Zersetzungen. Scheint sich bei vorsichtigem *Erhitzen* zum Theil unverändert zu verflüchtigen, aber das meiste schwärzt sich, entwickelt Dämpfe, welche geschmolzenem Chinin ähnlich riechen und lässt verbrennliche Kohle. WINCKLER. — Entwickelt im Glase Geruch nach zerstossenen Zwetschenkernen, Curcuma röthende Flüssigkeit und lässt Kohle. HÜTTENSCHMID. Liefert mit salpetriger *Salpetersäure* eine erst violette, dann lebhaft berlinerblaue Flüssigkeit. HÜTTENSCHMID. WINCKLER erhielt mit conc. Salpetersäure eine farblose Lösung, die im Wasserbade reichlich Salpetergas entwickelte und in Wasser mit gelber Farbe löslichen Rückstand liess. — Löst sich in *Vitriolöl* zur farblosen Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen bräunt. WINCKLER.

Surinamin löst sich sehr wenig in kaltem, leicht in kochendem *Wasser*, die Lösung wird durch Jod, Ammoniak, salpetersaures Quecksilberoxydul und Galläpfeltinctur nicht verändert. HÜTTENSCHMID. WINCKLER.

Löst sich sehr leicht in verdünnter *Schwefelsäure* oder *Salzsäure*. Die schwefelsaure Lösung liefert beim Verdunsten Krystallblättchen, die salzsaure weisse Nadeln, die mit Wasser übergossen undurchsichtig weiss werden. HÜTTENSCHMID. WINCKLER erhielt durch Verdunsten der salzsauren Lösung im Wasserbade farblosen durchscheinenden Rückstand, der Lackmus röthete, Silbersalze fällte und beim Uebergiessen mit Wasser milchweiss wurde.

Surinamin löst sich in *Kalilauge* reichlicher als in Wasser, beim Verdunsten bleibt eine weisse, aus Warzen bestehende Haut. HÜTTENSCHMID.

Löst sich fast gar nicht in kaltem, wenig in kochendem *Weingeist* und nicht in *Aether*.

6. Pereirin.

GOOS. *Repert.* 76, 32; *Pharm. Centr.* 1839, 610; *Berz. Jahresb.* 23, 372.
PERETTI. *J. Chim. méd.* 26, 162.

Ein Alkaloïd der *Cortex Pereirae* von Brasilien, welche vielleicht von einer *Cerbera* (VIII, 57) stammt. — Zuerst von BLANK in Rio Janeiro, dann von DOS SANTOS, endlich von GOOS dargestellt.

Darstellung. Man zieht die Rinde mit angesäuertem Wasser aus, fällt den Auszug mit wässrigem Ammoniak, entzieht dem Niederschlage das Pereirin durch Aether, bei dessen Verdunsten es zurückbleibt und reinigt durch Auflösen in verdünnter Salzsäure und Fällen mit Ammoniak. GOOS. Auch wenn man das Platindoppelsalz mit Hydrothion zerlegt und die saure Lösung mit Ammoniak fällt, wird gelbes, kein farbloses Pereirin erhalten. BERZELIUS.

Eigenschaften. Weissgelbes, amorphes, sehr bitteres Pulver. Nach PERETTI aus Weingeist oder Aether in Körnern zu erhalten. Reagirt alkalisch.

Schmilzt beim *Erhitzen* ohne Wasserverlust zur blutrothen Masse mit Geruch nach geschmolzenem Chinin, bläht sich auf, schwärzt sich und lässt poröse Kohle. — Bei der trocknen Destillation wird Ammoniak entwickelt. — Löst sich in conc. *Salpetersäure* mit schön purpurrother Farbe, PELLETIER (*J. Pharm.* 26, 162), mit blutrother Farbe, die dann in graubraun übergeht und beim Ver-

dünnen verschwindet. Goos. Aus der durch Salpetersäure gerötheten Lösung des schwefelsauren Pereirin's scheiden Ammoniak und Kali keinen Niederschlag; beim Verdunsten werden bittere weisse Körner und Nadeln erhalten, die sich wieder mit Salpetersäure röthen. Peretti. — *Vitriolöl* löst Pereirin mit schön violetter Farbe, die in braun, beim Verdünnen mit Wasser in olivengrün, endlich in grasgrün übergeht.

Löst sich sehr wenig in *Wasser*, demselben bitteren Geschmack verleihend. — Vereinigt sich mit *Säuren* zu neutralen, amorphen Salzen, die sich meist in Wasser und Weingeist lösen. Die Lösung in verdünnter *Schwefelsäure* lässt beim Verdunsten undeutliche Körner. Peretti. — Die wässrigen Pereirinsalze werden durch *oxalsaures Kali*, nicht durch freie Oxalsäure gelbweiss pulvrig gefällt. — Salzsaures Pereirin erzeugt mit *Zweifach-Chlorplatin* gelben Niederschlag, wenig löslich in Wasser. Berzelius.

Pereirin löst sich in *Weingeist* und *Aether*.

7. *Pitoyin*. — Findet sich nach Peretti (*N. J. Pharm.* 21, 515) in der *China bicolor* (*Wigg.* 429), die Peretti als *China pitoya* untersuchte. — Behandelt man das wässrige Extract der Rinde mit Weingeist von 34°, verdünnt und destillirt die Tinctur, fällt den wässrigen Rückstand mit Ammoniak und behandelt den gelben Niederschlag mit Aether, so nimmt dieser gerbsaures Pitoyin auf und lässt einen Rückstand, der in kochendem Wasser gelöst, mit Schwefelsäure versetzt, mit Thierkohle gereinigt, durch Kalk von überschüssiger Säure befreit und abgedampft wird. Löst man den Rückstand in Weingeist und verdunstet das Filtrat, so bleibt fächerförmig krystallisirtes schwefelsaures Pitoyin. — Pitoyin schmeckt im festen Zustande nicht, in Lösungen bitter. Schmilzt erst über 100°, entwickelt sehr bittere Dämpfe, die in Nadeln sublimiren, dann brenzliche Producte. Wird durch kochende Salpetersäure zersetzt. Bildet mit Schwefelsäure ein krystallisirbares, mit Essigsäure ein unkrystallisirbares Salz. Löst sich in Wasser, Weingeist und sehr leicht in Aether.

Da die Rinde Peretti's nach Guibourt (*Hist. des drogues* 3, 141) viel Chinin und Cinchonin hält, so ist das Pitoyin nichts Eigenthümliches. Gerhardt (*Traité* 4, 105).

Stammkern $C^{40}H^{30}$.

Sylvinsäure.

$$C^{40}H^{30}O^{4} = C^{40}H^{30},O^{4}.$$

Unverdorben. *N. Tr.* 8, 1, 21; Ausz. *Pogg.* 7, 311. — *Pogg.* 8, 40 und 407; 11, 28, 230 und 393; 14, 116; 17, 186.
Trommsdorff. *Ann. Pharm.* 13, 169.
Rose. *Pogg.* 33, 42; *Ann. Pharm.* 13, 184. — *Pogg.* 53, 374.
Laurent. *Ann. Chim. Phys.* 65, 324; 68, 395; 72, 459; *Ann. Pharm.* 34, 272. — *N. Ann. Chim. Phys.* 22, 459; *J. pr. Chem.* 45, 61.
Sievert. *Zeitschr. für d. ges. Naturwissenschaften* 14, 311; *Lieb. Kopp* 1859, 508.
Maly. *Wien. Acad. Ber.* 44, 121; *Krit. Zeitschr.* 5, 47; *Lieb. Kopp* 1861, 389.

Von Unverdorben entdeckt und untersucht, aber von Ihm und allen Späteren bis auf Maly mit der fertig gebildeten Säure des Fichtenharzes, der Abietsäure verwechselt. Daher ist nicht immer zu entscheiden, welche Angaben sich auf Abietsäure, welche anderen sich auf Sylvinsäure beziehen, doch scheint schon Unverdorben hauptsächlich eine mit Schwefelsäure bereitete Säure, also Sylvinsäure untersucht zu haben. Auch Laurent's Angaben, obgleich seine Darstellungsweise Abietsäure liefern musste, passen besser auf Sylvinsäure. Kr.

Zwei von Baup (*Ann. Chim. Phys.* 31, 108) im französischen Colophonium gefundene Säuren, *Acide pinique* und *abiétique*, sowie Lecanu u. Bussy's (*J. Pharm.* 13, 62) *krystallisirbare Säure aus Terpenthin* scheinen hierher zu gehören.

Bildung und Darstellung. — 1. *Aus Abietsäure.* Man fällt weingeistige Abietsäure mit verdünnter Schwefelsäure, wäscht den krystallisch erhärtenden Niederschlag mit Weingeist und lässt ihn aus Weingeist krystallisiren. MALY. — Auch beim Einleiten von Salzsäuregas in weingeistige Abietsäure wird Sylvinsäure neben Sylvinolsäure erhalten. MALY. $C^{88}H^{64}O^{10} + 2HO = C^{40}H^{30}O^{4} + C^{48}H^{36}O^{8}$? KR.

2. *Aus weissem Pech, Colophonium etc.* — Man lässt weisses Pech mit gleichviel Weingeist übergossen stehen, bis es sich völlig mit Weingeist getränkt hat und bis der anfangs terpenthinartige Absatz krystallisch geworden ist. Er wird auf einem Tuche gesammelt, mit wenig Weingeist zerrührt, damit auf dem Filter gewaschen und in wenig mit Schwefelsäure vermischtem heissen absoluten Weingeist gelöst, bei dessen Erkalten die Lösung krystallisch erstarrt. Reinigung durch Auspressen und wiederholtes gebrochenes Ausfällen der heissen weingeistigen Lösung mit heissem Wasser, wobei die unreineren Antheile zuerst niederfallen. Aus der mit heissem Wasser nicht ganz bis zur Trübung vermischten Lösung werden beim Erkalten grosse Krystalle erhalten. TROMMSDORFF. Schon RIES bemerkte, dass Säuren in der weingeistigen Lösung des weissen Pechs grosse Krystalle erzeugen, UNVERDORBEN reinigte seine Sylvinsäure durch Lösen in 2 Th. absolutem Weingeist, der $^1/_{10}$ Vitriolöl hielt, SIEVERT verfuhr ähnlich, ROSE und LIEBIG erhielten ihre Säure von TROMMSDORFF.

LAURENT entzieht dem (durch Kochen mit Wasser von Terpenthinöl befreiten) Fichtenharz durch kalten Weingeist Pininsäure und löst den Rückstand in kochendem Weingeist, bei dessen Erkalten Krystalle anschiessen, von anhängendem Oel durch Waschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist zu befreien. UNVERDORBEN, auch TROMMSDORFF und SIEVERT geben ähnliche Weisen an. So wird Abietsäure erhalten. MALY.

Langes Stehen der weingeistigen Lösung vermindert die Ausbeute an Krystallen. SIEVERT.

Eigenschaften. Farblose durchsichtige rhomboïdische tafelartige Säulen mit 4 Flächen zugespitzt. UNVERDORBEN. Grosse, zu Büscheln vereinigte, sehr dünne, rhombische Tafeln, TROMMSDORFF, undeutlich krystallische Massen, auch 3eckige Blättchen. ROSE. LAURENT. 2-gliedrig? nach SIEVERT 1- und 1-gliedrig. Die Krystalle zeigen die Flächen u, t und a (Fig. 66) aber in eigenthümlich hemimorpher Ausbildung. Von dem Octaëder a sind nämlich nur die obere, linke, hintere und die untere, hintere, rechte ausgebildet; damit ist die linke Hälfte der Säulen verschwunden und die Fläche erscheint in Gestalt eines Dreiecks, vorderes u : hinterem u = 96°. u : t = 132°. Die obere gebliebene Octaëderfläche zu vorderem t = 70°. Die untere Octaëderfläche zu hinterem t = 110°. Die ebenen Winkel der dreieckigen Flächen t sind 90°, 45°, 45°. Glasglänzend, sehr spröde, zum weissen Pulver zerreiblich. SIEVERT. — Verliert bei 100° oder im Vacuum nicht an Gewicht und schmilzt ohne Gewichtsverlust, UNVERDORBEN, bei 152°5, aber wird erst bei höherer Temperatur ganz flüssig. TROMMSDORFF. Die Säure schmilzt im Haarröhrchen bei 162°, sowohl die krystallisirte wie die ein Mal geschmolzene, aber in der Retorte sintert sie bei 118° theilweis, bei 150° ganz zusammen und schmilzt zur dünnen klaren Flüssigkeit, welche bei 120° dickflüssig, bei 110° zähe wird, zur glas-

artigen Masse erstarrt und nun schon theilweis bei 135°, völlig bei 155° schmilzt. SIEVERT. Schon WÖHLER (*Ann. Pharm.* 41, 155) bemerkte den niedrigeren Schmelzpunct der ein Mal geschmolzenen amorphen Säure. — Sublimirt bei 170° zum Theil als dünne Kruste, welche aus Weingeist unveränderte Sylvinsäurekrystalle liefert; bei 240° wird der Rest dunkelroth, aber kocht selbst bei 290° noch nicht. SIEVERT. Ohne erhebliche Zersetzung destillirbar, liefert dabei eine Spur Wasser, ein colophoniumartiges Destillat, aus dessen weingeistiger Lösung unveränderte Sylvinsäure anschiesst, und im Rückstande eine Spur Kohle. LAURENT. — Geruch- und geschmacklos, röthet Lackmus. Linksdrehend, stärker als Pimarsäure. Spec. Gew. = 1,1011 bei 18°. SIEVERT.

			TROMMSDORFF.	LIEBIG.	ROSE. Früher.	ROSE. Später.	LAURENT.	SIEVERT.	MALY.
40 C	240	79,47	78,90	78,65	78,07	78,54	77,39	79,14	79,12
30 H	30	9,93	9,82	9,82	9,93	9,96	9,90	9,75	10,08
4 O	32	10,47	11,28	11,53	12,00	11,50	12,71	11,11	10,80
$C^{40}H^{30}O^4$	302	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Abietsäure hält 78,57 C, 9,52 H.

Amorphe Sylvinsäure? Weingeistige Sylvinsäure wird beim Stehen unkrystallisirbar, ROSE, SIEVERT; bei freiwilligem Verdunsten der Lösung im Vacuum bleibt weisse spröde Masse, welche im Wasserbade schmilzt, dabei 2 Proc. an Gewicht verliert und dann 74,31 Proc. C, 8,83 H, 16,86 O im Mittel hält. Ein anderes Mal zeigte die amorphe Masse die Zusammensetzung der Sylvinsäure. ROSE. S. auch HESSE (*Ann. Pharm.* 29, 141), welcher als *Oxysylvinsäure* ein solches Product mit 71,16 C, 8,74 H untersuchte.

Zersetzungen. 1. Bei der *trocknen Destillation* (vergl. oben) wird anfangs Wasser und brenzliches Oel, dann wenig Gas, erst dünneres, dann dickflüssigeres Oel erhalten, welches Sylvinsäure, Pininsäure, viel neutrales Harz und Oele hält. — 2. *Salpetersäure* zersetzt Sylvinsäure langsam und löst sie erst bei längerem Sieden, aus der Lösung fällt Wasser gelbe Flocken eines sauren Harzes, in Ammoniak, Kalilauge und Weingeist löslich. — 3. Löst sich rasch in *Vitriolöl*, aus der gelbbraunen Lösung fällt Wasser unveränderte Sylvinsäure und viel Pininsäure. UNVERDORBEN.

Verbindungen. Die Säure vereinigt sich mit den *Basen* unter Austritt von Wasser. UNVERDORBEN. LAURENT. (Gegen ROSE). Sie treibt aus kohlensauren Salzen, beim Schmelzen auch aus bernsteinsauren, benzoesauren Salzen und aus salzsaurem Kalk die Säuren aus, aber die in Wasser gelösten sylvinsauren Salze werden durch Borsäure, Essigsäure und stärkere Säuren unter Fällung von Sylvinsäure zerlegt. Die Salze werden erhalten 1. durch Auflösen der Säure in der wässrigen Basis; — 2. durch Fällen eines in Weingeist gelösten essigsauren Salzes mittelst weingeistiger Sylvinsäure, Auflösen des Niederschlages in Aether und Fällen durch Weingeist, welcher die überschüssige Sylvinsäure gelöst behält; — 3. durch doppelte Affinität. — Die Salze sind zum Theil krystallisch; sie lösen sich selten in Wasser und Weingeist, alle in Aether. UNVERDORBEN.

Sylvinsaures Ammoniak. — Die leicht erfolgende dickflüssige Lösung der Säure in wässrigem Ammoniak trübt sich beim Abdampfen und lässt beim Kochen die Säure fallen. — Der aus sylvinsaurem Kali durch Salmiak gefällte weisse halbflüssige Niederschlag ist nach UNVERDORBEN einfach-sylvinsaures Ammoniak, in 200 Th. Wasser löslich.

Sylvinsaures Kali. — a. *Basisch?* Kalilauge löst die durch Wasser gefällte Sylvinsäure, doch fällt mehr Kali ein schwerlösliches Salz. ROSE. Aus in Aether gelöster Sylvinsäure und kohlensaurem Kali wird ein farbloses amorphes Salz erhalten. UNVERDORBEN. — b. *Einfach.* Kocht man 1 Th. Sylvinsäure mit 6 Th. absolutem Weingeist und mit kohlensaurem Kali, so schiessen beim Erkalten des Filtrats feine weisse Nadeln an, auch durch Vermischen von a mit weingeistiger Sylvinsäure zu erhalten. UNVERDORBEN. SIEVERT. Schmilzt in der Hitze zum Harz, löst sich sehr wenig in Wasser, langsam in 20 Th. Weingeist, reichlicher in heissem; reichlich in warmem Aether und Terpenthinöl, weniger reichlich in Olivenöl. UNVERDORBEN.

	Nadeln.		SIEVERT.
40 C	240	70,56	(69,67)
29 H	29	8,52	8,45
3 O	24	7,05	8,29
KO	47,2	13,88	13,59
$C^{40}H^{29}KO^4$	340,2	100,00	100,00

c. *Vierfach.* — Kochendes weingeistiges Kali erstarrt beim Neutralisiren mit Sylvinsäure und Erkälten zur strahligen Krystallmasse, durch Umkrystallisiren und Auspressen zu reinigen. Dasselbe Salz wird aus weingeistiger Sylvinsäure durch weingeistiges essigsaures Kali geschieden. — Schöne seidenglänzende Büschel feiner Nadeln. Zerfällt beim Kochen mit Wasser durch Ausscheidung von $^3/_4$ sämmtlicher Sylvinsäure, während einfach-saures Salz gelöst bleibt. SIEVERT.

	Nadeln.		SIEVERT.
160 C	960	77,03	76,95
119 H	119	9,55	9,58
15 O	120	9,63	9,51
KO	47,2	3,79	3,96
$C^{40}H^{29}KO^4 + 3C^{40}H^{30}O^4$	1246,2	100,00	100,00

Das *Natronsalz* wird durch Kochen von weingeistiger Sylvinsäure mit überschüssigem kohlensauren Natron und Erkälten des Filtrats in Krystallen erhalten. UNVERDORBEN. — Das *Barytsalz* löst sich in 3000 Th. Wasser, in 6 Th. kaltem und weniger kochendem absoluten Weingeist, beim Erkalten in mikrokrystallischen Flocken niederfallend. UNVERDORBEN.

Sylvinsaurer Kalk. — Die Lösung in kaltem absoluten Weingeist setzt bei freiwilligem Verdunsten farblose glänzende Krystallkörner ab. UNVERDORBEN. — Durch doppelte Zersetzung von sylvinsaurem Kali mit salzsaurem Kalk wird das einfach-saure Salz, durch Fällen weingeistiger Sylvinsäure mit weingeistigem essigsauren Kalk ein kalkärmeres Salz erhalten. SIEVERT.

			Sievert.
40 C	240	74,76	74,45
29 H	29	9,03	8,78
3 O	24	7,48	8,36
CaO	28	8,73	8,41
$C^{40}H^{29}CaO^4$	321	100,00	100,00

Sylvinsaure Magnesia löst sich in 65-proc. und in absolutem Weingeist nach jedem Verhältniss, aus letzterer Lösung fällt die doppelte Wassermenge ein farbloses, halbflüssiges Salz, welches an der Luft zum durchsichtigen Harz austrocknet und sich in Aether und Steinöl löst. — Das *Manganoxydul* und das *Zinksalz* lösen sich in absolutem Weingeist.

Sylvinsaures Bleioxyd. — Die Säure verliert, wenn sie mit Bleioxyd auf 168° erhitzt wird, 3,02 Proc. Wasser (1 At. = 2,97 Proc.) Sievert. Das aus weingeistiger Sylvinsäure durch weingeistigen Bleizucker gefällte Salz ist ein weisses amorphes Pulver, leicht schmelzbar, im Mittel 26,94 Proc. Bleioxyd haltend (1 At. = 26,17 Proc. PbO). Rose.

Das *Eisenoxydulsalz* und das *Eisenoxydsalz* lösen sich wenig in Weingeist, leicht in Aether. Unverdorben.

Sylvinsaures Kupferoxyd. — Löst sich in Aether und wird aus absolutem Weingeist in glänzenden Krystallkörnern erhalten. Unverdorben. — a. Man fällt weingeistige Sylvinsäure mit weingeistigem essigsauren Kupferoxyd, wo die anfangs niederfallenden hellblauen Flocken beim Erwärmen zusammenfliessen. Der Niederschlag wird gepulvert und wiederholt mit Weingeist ausgezogen. — Aus dem Filtrat von a fällt Wasser den hellblauen Niederschlag b. — c. Fällt man weingeistige Sylvinsäure kochend mit weingeistigem essigsauren Kupferoxyd, fügt Ammoniakwasser bis zur Lösung zu und erkältet oder vermischt mit Wasser, so entsteht ein dunkelblauer Niederschlag, nach dem Trocknen zum hellblauen Pulver zerreiblich. Sievert. Trommsdorff tropft weingeistige Sylvinsäure in überschüssiges weingeistiges essigsaures Kupferoxyd und wäscht mit Wasser. Der hellblaue Niederschlag hält bei 100° = 11,38 Proc. Kupferoxyd, ist also einfachsaures Salz.

			Sievert.		
			a.	b.	c.
40 C	240	72,14	71,52	67,66	71,64
29 H	29	8,72	8,61	7,82	8,72
3 O	24	7,21	9,37	8,81	7,38
CuO	39,8	11,93	10,50	15,71	12,26
$C^{40}H^{29}CuO^4$	332,8	100,00	100,00	100,00	100,00

Sylvinsaures Silberoxyd. — Krystallisirt aus Weingeist bei freiwilligem Verdunsten in glänzenden Körnern. Verhält sich beim Kochen mit Kali und mit Terpenthinöl wie pininsaures Silberoxyd. — Löst sich in 15 Th. kaltem, in weniger kochendem absoluten Weingeist, augenblicklich in Aether, welcher es aus Wasser, in dem es vertheilt ist, beim Schütteln aufnimmt. Unverdorben. — Der durch

bildet die Hauptmasse der Guttapercha. Epsilon- und Etaharz werden durch conc. Salpetersäure entzündet, durch schwächere unter Bildung von Pikrinsäure oxydirt. So nach ARPPE, dessen Arbeit mir nur in Auszügen vorliegt. KR.

Guttapercha liefert bei der *trocknen Destillation* ein gelbes klares, dann ein dunkles Oel von steigendem Siedpunct und 0,909 spec. Gew., im Ganzen 57,66 Proc. betragend. ADRIANI. Dasselbe hält 10 At. C auf 8 At. H. MACLAGAN. Die trockne Destillation der Guttapercha verläuft wie die des Kautschuks und liefert etwas saures Wasser, flüchtige Basen, Heven (s. beim Kautschuk), wenig Isopren und Kautschin, nebst einem Brenzproduct, welches durch Rectificiren über Kalihydrat entfernt wird. WILLIAMS. — Sehr entzündlich, *brennt* mit heller funkensprühender Flamme. OXLEY. — *Vitriolöl* verkohlt und zerfrisst Guttapercha unter Entwicklung von schwefliger Säure. — *Salpetersäure* erweicht Guttapercha und löst sie beim Kochen, worauf Wasser weiches gelbes Harz fällt; endlich werden Camphresinsäure und Zersetzungsproducte des Eiweiss erzeugt. SCHWANERT (*Ann. Pharm.* 128, 124). — *Conc. Salzsäure* greift bei 20° langsam an, bräunt Guttapercha und macht sie spröde. PAYEN.

Guttapercha löst sich nicht in *Wasser*, doch entzieht kochendes Wasser Säure, ADRIANI, und braunes Extract. SOUBEIRAN. — Löst sich nicht in *Säuren* und *Alkalien*. Flüssige *Kohlensäure* entzieht braunen Farbstoff und lässt das Ungelöste weisser als vorher zurück. GORE (*Chim. pure* 3, 214). — *Schwefelkohlenstoff* löst schon in der Kälte, KENT, HELLER, bis auf braune Materie, PAYEN, und lässt sie beim Verdunsten unverändert, nicht zähe zurück, erst bei 12 Th. des Schwefelkohlenstoffs ist die Lösung filtrirbar. GEISELER (*N. Br. Arch.* 83, 9). Die hellbraune Lösung dichtet Papier und Holz gegen Wasser. VOGEL (*Repert.* 98, 402). — Löst sich nicht, oder doch nur bis zu 22 Proc., PAYEN, in absolutem *Weingeist*, auch fällt Weingeist die meisten übrigen Lösungen. S. oben. — Löst sich nicht in *Salpeternaphtha* (*J. chim. méd.* 24, 436), nicht in *Essigsäure*; *Aether* erweicht in der Kälte und löst beim Erwärmen. SOUBEIRAN. VOGEL fand Guttapercha nicht, KENT wenig, SCHWERDTFEGER auch in kochendem Aether nur theilweis, PAYEN nur bis zu 22 Proc. löslich, dagegen fanden sie MACLAGAN und HOFMANN löslich in Aether. Der durch Auskneten mit Wasser und Waschen mit Salzsäure gereinigte Guttaperchasaft löst sich nach dem Trocknen bis auf braune Flocken in kochendem Aether, welche Lösung beim Erkalten zum Brei erstarrt. BAUMHAUER.

Löst sich leicht in *Chloroform*, erst bei 16 Th. ist die Lösung filtrirbar; die mit 3 Th. Aether vermischte Lösung einige Zeit unter 15° erhalten, lässt die Guttapercha als weisses Pulver fallen. KENT. Die Lösung in Chloroform ist durch Weingeist, nicht durch Aether fällbar. SCHWERDTFEGER. Essigsäure- oder tartersäurehaltendes *Glycerin* lösen Guttapercha beim Erwärmen im Wasserbade. DULLO (*Polyt. Notizbl.* 20, 91).

Löst sich in *Benzol*, MANSFIELD; in Benzol und in *Terpenthinöl* in der Kälte nur zum Theil, beim Erwärmen fast vollständig. PAYEN. *Steinöl*, *Steinkohlentheeröl*, *Harzöl*, die brenzlichen Oele des *Kautschuks* und der *Guttapercha*, *Tereben* und *Hydrochlortereben* lösen Guttapercha und lassen sie beim Verdunsten unverändert, falls man harzhaltiges Terpenthinöl anwandte klebrig zurück. *Olivenöl* wirkt kalt nicht ein, heisses löst wenig Guttapercha und setzt sie beim Erkalten ab. PAYEN.

Alban. Leichte, pulvrige Masse, aus mikroskopischen durchsichtigen Blättchen gebildet. PAYEN. Zeigt bei gewöhnlicher Temperatur der Formel $C^{20}H^{16}O^{2}$, bei 130° der Formel $C^{20}H^{15}O$ entsprechende Zusammensetzung. OUDEMANNS. — Schmilzt bei 140°, OUDEMANNS, bei 160 bis 180° zum farblosen durchsichtigen Oel, welches beim Erkalten durchsichtig bleibt und rissig erstarrt, etwas schwerer als Wasser. PAYEN. — Wird durch kaltes und kochendes Wasser, durch Kalilauge und verdünnte Säuren nicht angegriffen; conc. Schwefelsäure und Salpetersäure wirken heftig, wie auf Gutta, Salzsäure wirkt nicht ein. — Löst sich sehr leicht in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Terpenthinöl und Aether, krystallisirt beim Verdunsten des letzteren in langen schmalen perlglänzenden Blättchen. Löst sich reichlich in warmem absoluten Weingeist,

beim Erkalten, sowie beim Verdunsten krystallisirênd. Payen. Löst sich nach Oudemanns in 196 Th. kaltem, 19 Th. kochendem Weingeist.

Fluavil. — Durch Erhitzen im Vacuum auf 100°, bis alles Aufbrausen aufhört, vom hartnäckig zurückgehaltenen Weingeist zu befreien. — Citronengelbê, amorphe Masse, bei 0° fest und brüchig, bei 50° teigig, bei 100 bis 110° schmelzend. Payen. Ist nach Oudemanns $C^{20}H^{16}O$. — Kocht bei stärkerem Erhitzen unter Zersetzung. Wird durch Vitriolöl und conc. Salpetersäure heftig angegriffen, nicht durch Salzsäure, Ammoniak und Alkalien zersetzt. — Löst sich in kaltem Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Weingeist, Aether, Benzol und Terpenthinöl und bleibt beim Verdunsten amorph zurück, doch scheint es unter günstigen Umständen zu krystallisiren. Payen.

Kautschuk.

$C^{40}H^{32}$.

Macquer. *Mém. de l'Acad. des Sc. de Paris* 1768, 209. — Achard. Dessen *chem. phys. Schriften* 211. — Juliaans. *Diss. de res. elast. Traj. ad Rh.* 1780. — Berniard. *J. Phys.* 18, 265. — Trommsdorff. *Crell Ann.* 1792, 1, 524. — Grossart. *Ann. Chim.* 11, 253. — Fourcroy. *Ann. Chim.* 11, 225. — Fourcroy u. Vauquelin. *Ann. Chim.* 55, 296; *A. Gehl.* 6, 673. — Cadet de Gassicourt. *J. Pharm.* 11, 343.

Faraday. *Quart. J. of Sc.* 21, 19; *Dingl.* 20, 411; *Berz. Jahresber.* 7, 245.

Nees v. Esenbeck. *Repert.* 22, 46. — Nees v. Esenbeck u. Marquart. *Ann. Pharm.* 14, 43.

Adriani. *Verhand. over de Gutta Percha en Caoutschouc*, Utrecht 1850; Ausz. *Pharm. Centr.* 1851, 17; *Lieb. Kopp* 1850, 519. — *Chem. News* 2, 277, 289 u. 313; *Lieb. Kopp* 1860, 496.

Payen. *Compt. rend.* 34, 2; *J. pr. Chem.* 55, 273; *Pharm. Centr.* 1852, 81; *N. J. Pharm.* 22, 172. — *Compt. rend.* 34, 353; *J. pr. Chem.* 56, 196; *Lieb. Kopp* 1852, 637.

Traun. *Vers. einer Monographie des Kautschuks.* Göttingen 1859.

Ueber Destillationsproducte des Kautschuks:

Beale u. Enderby. *L'Instit.* 69, 290.

Chevallier. *J. chim. méd.* 11, 80; Ausz. *Repert.* 52, 394.

Trommsdorff. *Repert.* 53, 145; *Pharm. Centr.* 1853, 834.

Gregory. *Ann. Pharm.* 16, 61. — *Phil. Mag. J.* 9, 321; *J. pr. Chem.* 9, 387; *J. Pharm.* 22, 382; *N. Br. Arch.* 10, 64.

Himly. *Dissert. de Caoutschouc ejusdem destill. sicc. productis.* Göttingen 1835; Ausz. *Ann. Pharm.* 27, 40.

Dalton. *Phil. Mag. J.* 9, 479; *J. pr. Chem.* 10, 120.

Bouchardat. *J. Pharm.* 23, 454; *J. pr. Chem.* 36, 313; *Ann. Pharm.* 27, 30.

Gr. Williams. *Lond. Royal Soc. Proc.* 10, 516; *Phil. Mag.* (4) 21, 463; *J. pr. Chem.* 73, 188; *Rep. Chim. pure* 3, 200; Ausführl. *Chem. Soc. Journ.* 15, 110; Ausz. *Chem. Centr.* 1862, 833; *Lieb. Kopp* 1860, 494.

Federharz. Gummi elasticum. Caoutschouc. — Seit 1736 durch Bouguer und Condamine in Europa bekannt. — Der Milchsaft der verschiedensten Pflanzen, nach Schleiden jeder Milchsaft, hält Kautschuk; der eingetrocknete Milchsaft der folgenden Pflanzen bildet das Kautschuk des Handels, welches aus der nördlichen Hälfte Südamerikas, aus Ostindien und den Sundainseln, sowie aus Madagaskar eingeführt wird. A. *Amerika.* Die Euphorbiaceen *Siphonia elastica, lutea* und *brevifolia*, die Apocynen *Hancornia speciosa*, die Artocarpeen *Artocarpus integrifolia*, *Castilleja elastica*, *Cecropia peltata*, auch *Polletri Sapotea Mülleriana.* — B. *Ostindien.* Die Apocynen *Urceola elastica*, die Artocarpeen *Ficus elastica, indica* und *religiosa.* — C. *Madagaskar.* Die Apocynee *Vahea gummifera.*

Das Kautschuk des Opiums zeigt dieselben Verhältnisse wie das käufliche, doch löst es sich wohl wegen grösserer Vertheilung leichter in Aether, flüchtigen und fetten Oelen. Es hält 87,89 Proc. C, 12,11 H. PELLETIER. (*Ann. Chim. Phys.* 50, 277; *Ann. Pharm.* 5, 177). S. auch BUCHHOLZ (*N. Tr.* 8, 1, 37).

Aus dem getrockneten Milchsaft von *Ficus Carica*, *Euphorbia Cyparissias* u. *off.*, *Papaver somniferum*, *Asclepias syriaca* u. *gigantea*, *Lactuca sativa*, *Cichorium Intybus*, *Sonchus*-Arten u. a. werden kautschukartige Substanzen erhalten, welche beim Ausziehen mit Wasser und Weingeist zurückbleiben, oder aus der ätherischen Lösung mit Weingeist gefällt werden. *Einheimisches Federharz.* S. CARRADORI (*A. Gehl.* 6, 640), JOHN (dessen *chem. Schrift* 2, 6), PELLETIER u. CAVENTOU (*Ann. Chim. Phys.* 26, 58), RICORD MADIANA (*J. Pharm.* 16, 107). Das aus *Ficus Carica* erhaltene scheint nach BIZIO (*Brugn. Giorn.* 20, 41) mit Viscin übereinzukommen.

In Deutschland kultivirte *Ficus elastica* lieferte 1827 einen Milchsaft, welcher farbloses Weichharz, Gummi und Viscin hielt, dieselben Bestandtheile fanden sich auch 1835 in dem beim Abschneiden junger grüner Zweige desselben Exemplars ausfliessenden Saft. Aber der aus den Einschnitten des Stammes austretende dickflüssigere Saft trocknete nunmehr schnell zu Kautschuk ein. NESENBECK u. MARQUART. — Der Milchsaft von *Ficus elastica* zeigte sich um so wasserreicher, je weiter von der Wurzel entfernt er entnommen wurde; es hielt der Saft der Endknospen 17,7, derjenige der darunter liegenden Theile 20,98, noch tiefer 25,15 Proc. feste Bestandtheile, von denen im Safte der Endknospen 9,57 Proc. Kautschuk waren. ADRIANI.

Der in verschlossener Flasche fast unverändert aus Südamerika nach England gebrachte Saft von *Siphonia elastica* hielt 31,7 Proc. Kautschuk, auch Wachs, Bitterstoff, Gummi und Eiweiss, sowie 56,4 Proc. Wasser mit Salzen und Essigsäure. Er bildete einen blassgelben dicken gleichförmigen Rahm von 1,012 spec. Gew., säuerlich riechend wie faulende Milch. In der Ruhe zerfiel er in eine untere dunkelbraune durchsichtige Flüssigkeit und in einen oberen weissen undurchsichtigen rahmartigen Theil. In dünnen Lagen trocknete er an der Luft zu gewöhnlichem Kautschuk ein. Beim Erhitzen gerann er augenblicklich durch Ausscheidung von Kautschuk, auch viel Weingeist, nicht Wasser oder wässrige Alkalien schieden Kautschuk ab. FARADAY. Der frische Kautschuksaft gerinnt an der Luft wie Milch beim Sauerwerden, Salzsäure oder Kochsalz befördern diese Trennung. Er bleibt haltbar, wenn er mit 1/16 Ammoniakwasser vermischt in luftdicht zu verschliessende Flaschen gefüllt wird. JOHNSON (*Dingl.* 130, 156). Aus einem von BOUSSINGAULT u. RIVERO (*Ann. Chim. Phys.* 23, 220) in Mexiko untersuchten Milchsaft liess sich durch Ammoniak das Federharz völlig fällen. — Der in Flaschen aufbewahrte röthlichweisse Kautschuksaft wird an der Luft braunroth. BAUMHAUER.

S. über Feigensaft BIZIO (*Br. Arch.* 22, 158), TRÉMOLIÈRE (*Bull. Pharm.* 6, 316), LANDERER (*Repert.* 72, 353; 84, 70); über den Milchsaft von *Ficus sylvestris* und *doliaria* PECKOLT (*N. Br. Arch.* 105, 31); über einen Milchsaft aus Guiana HANCOCK (*Ed. N. Phil. J.* 1, 240). Einige andere Milchsäfte sind im Anhange beschrieben.

Fängt man den ausfliessenden Saft des Stammes von *Ficus religiosa* in Aether auf, so wird ein farbloser Syrup erhalten, aus dem Verdünnen mit mehr Aether einen Bodensatz scheidet. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt das Kautschuk als elastische Masse, von anhängendem Wachs durch Kochen mit Weingeist zu befreien. NESENBECK u. MARQUART. — Der mit 4 Th. Wasser verdünnte Milchsaft von *Siphonia elastica* scheidet nach 24 Stunden Kautschuk als Rahmschicht ab, durch öfteres Waschen mit Wasser zu reinigen. Dieses höchst fein vertheilte und mit Wasser innig gemengte Kautschuk geht erst, wenn ihm durch Verdunsten oder durch wasseraufsaugende Körper das zwischengelagerte Wasser entzogen wird, in einen weichen käsartigen, bei weiterem Ausdrücken oder Verdampfen in den dichten elastischen Zustand über und lässt sich dann mit Wasser nicht mehr rahmartig mischen. FARADAY.

Das Kautschuk des Handels wird aus dem Milchsaft durch Trocknen wiederholt auf Thon angebrachter Lagen über dem Feuer oder Abdampfen in der Sonnenwärme erhalten. Auch wohl dadurch, dass man den frischen Kautschuksaft in Berührung mit Luft gerinnen lässt und den sich abscheidenden oberen festen elastischen Theil von der darunterstehenden Molke abhebt. — Durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Weingeist wird aus dem rohen reines Kautschuk als gummiartige Masse erhalten. Adriani.

Reines Kautschuk erscheint weiss und undurchsichtig, so lange es in seinen Zwischenräumen noch Wasser hält, nach längerem Trocknen an der Luft farblos und durchsichtig, nur in grösseren Massen etwas gefärbt. Es hat die Elasticität des gemeinen Kautschuks, nimmt beim Auseinanderziehen Seidenglanz und faseriges Ansehen an und zeigt keine Spur von Textur, Faraday, während nach Payen dünne Blättchen des rohen Kautschuks unregelmässig abgerundete Poren und bei 300-facher Vergrösserung netzartiges Gefüge zeigen. S. auch Page (*Repert. of pat. invent. of arts* 18, 58). — Das gemeine Kautschuk ist meist äusserlich schwarz, im Innern blassgelb, undurchsichtig, die helleren Schnittflächen färben sich in Berührung mit der Luft bald braun. Spec. Gew. des reinen 0,925, Faraday, des käuflichen 0,9335, Brisson, des Flaschenkautschuks 0,9454, des sogen. Speckgummis 0,9628 bei 20°, Adriani, bei den verschiedenen Sorten zwischen 0,919 und 0,943 schwankend. Ure. Das spec. Gew. lässt sich durch Pressen nicht vergrössern. Faraday. — Bei gewöhnlicher Temperatur fest, weich, zähe und höchst elastisch, frische Schnittflächen bleiben lange klebrig und lassen sich aneinander fügen, ohne dass der Zusammenhang an dieser Stelle leichter als an anderen aufzuheben wäre. Unter 0° hart, wenig biegsam, nicht mehr an den Schnittflächen haftend und wenig elastisch. Entwickelt bei seinem Auseinanderziehen Wärme; ein Riemen desselben, an welchem ein Gewicht hängt, zieht sich beim Erwärmen zusammen und dehnt sich beim Erkälten aus. Gough (*N. Gehl.* 9, 217). — Nichtleiter der Electricität, Faraday; wird beim Reiben sehr stark electrisch. — Von schwachem Geruch, geschmacklos. — Nicht ganz undurchdringlich für Wasser, da es unter Wasser allmählich Wasser aufnimmt und dadurch wieder undurchsichtig wird. Faraday. Auch nicht ganz undurchdringlich für Gase, Chevreul, Peyron, doch fand Berzelius den Stand des Barometers unter dem Recipienten einer Luftpumpe bei Kautschukverschluss nach 24 Stunden unverändert.

			Faraday.	Ure.	Williams.	
			Gereinigt.		Braun.	Gelb.
40 C	240	88,24	87,2	90,00	86,1	87,2
32 H	32	11,76	12,8	9,11	12,3	12,8
$C^{40}H^{32}$	272	100,00	100,0	99,11	98,4	100,0

Die Formeln C^8H^9, Ure, C^8H^7, Faraday, Payen und Pelletier, $C^{12}H^{10}$, Soubeiran, wurden für die Zusammensetzung der Kautschuksubstanz vorgeschlagen, für obige Formel Williams' spricht die Zusammensetzung der Kautschuköle. — Isomer mit Dammaryl und Guttapercha.

Rohes Kautschuk hält einen kaum löslichen Bestandtheil, zähe, elastisch und wenig klebend: das reine oder eigentliche Kautschuk, ferner einen löslichen ductilen klebenden Bestandtheil, Fett, flüchtiges Oel, stickstoffhaltige Materien, deren eine durch Weingeist mit dem Fett ausgezogen wird und Wasser. Payen. Es hält schwefel-, stickstoff- und chlorhaltige Gemengtheile, welche bei der trocknen Destillation unter Zersetzung in das Destillat übergehen. Cloëz u. Girard (*Compt. rend.* 50, 874).

Oxydirt sich bei Mittelwärme langsam und wird spröde; monatelang neben Vitriolöl getrocknet, hielt es 78,25 Proc. C, 11,34 H und 11,40 O. Adriani. —

Aus Baumwollenzeug, welches mit einer Lösung von Kautschuk in Naphtha getränkt war, zog nach sechsjährigem Liegen Benzol braungelbes, unter 100° schmelzbares Harz aus mit 64,00 Proc. C, 8,46 H, 27,54 O, dem Schellack sehr ähnlich, löslich in Alkalien, durch Säuren fällbar, leicht löslich in Weingeist, Benzol, Chloroform, nicht in Schwefelkohlenstoff und Terpenthinöl. Spiller (*Chem. Soc. J.* (2) 3, 44; *Chem. Centr.* 1865, 495).

Beim Erhitzen an der Luft verbrennt Kautschuk mit heller weisser russender Flamme und üblen Geruch. — Es schmilzt nach ACHARD bei etwa 125° (160°, HIMLY) unter Verbreitung gewürzhafter Dämpfe, bleibt aber jetzt nach dem Erkalten theerartig und gesteht nach längerem Schmelzen beim Erkalten zur schwarzen brüchigen Masse. — In einer Glasröhre gelinde erhitzt, verflüchtigt sich reines Kautschuk in zersetzter Gestalt, nur eine Spur Kohle lassend. FARADAY.

Bei der trocknen Destillation des gemeinen Kautschuks werden Kohlensäure und Kohlenwasserstoffe, ammoniakhaltiges Wasser und brenzliche Oele erhalten, welche, wenn bei niedriger Temperatur destillirt wurde, gelb und flüssig, bei starkem Feuer braun dick und stärker riechend sind. ACHARD. Es bleibt wenig schwammige Kohle mit Asche.

Das brenzliche *Kautschuköl* durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure (von flüchtigen Basen, WILLIAMS), Wasser und Kalistücken gereinigt, ist ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen verschiedenen Siedpuncts. Durch gebrochene Destillation, zuletzt über Natrium, lassen sich aussondern 1. ein sehr leicht flüchtiges Product, nach HIMLY Eupion (VII, 600) von 33 bis 44° Siedpunct [S. dagegen LIEBIG (*Ann. Pharm.* 16, 61)], nach BOUCHARDAT Bute (V, 230) von 10° und Kautschen (V, 197) von 14°5 Siedpunct, nach WILLIAMS *Isopren* = $C^{10}H^{8}$ bei 37 bis 40° siedend. — 2. Ein Product von 171°5 Siedpunct = Kautschin (VII, 304), $C^{20}H^{16}$. — 3. *Heven*. Es ist das schwerflüchtigste Oel, bernsteingelb, spec. Gew. 0,921 bei 21°, Siedpunct etwa 315°, in der Kälte nicht erstarrend, von schwachem Brenzgeruch, scharfem Geschmack, ohne Rotationsvermögen, mit 86,11 Proc. C, 14,02 H, also gleiche Atome Kohle und Wasserstoff haltend. Dieses Heven ist entzündlich, nicht völlig unzersetzt destillirbar, es verschluckt reichlich Chlor unter Freiwerden von Salzsäure, wodurch es zum schwarzen Harz wird. Vitriolöl bildet mit Heven eine zähe Masse, aus welcher sich ein farbloses Oel von 228° Siedpunct scheidet. BOUCHARDAT.

Salpetersäure färbt Kautschuk gelb, entwickelt Stickgas, Kohlensäure und Blausäuredampf und erzeugt Kleesäure und einen fettartigen Körper; 6 Th. rauchender Salpetersäure lösen unter Aufbrausen 1 Th. Kautschuk mit dunkelbrauner Farbe vollständig auf, aus dieser Lösung fällt Wasser gelbe, in Weingeist, Säuren und Alkalien lösliche Flocken, welche sich bei 100° entflammen. ACHARD. Geschmolzenes Kautschuk entzündet sich beim Uebergiessen mit conc. Salpetersäure. HARE. Zwölfstündige Berührung mit Salpetersäure verwandelt Kautschuk in eine weiche, gelbe, nicht elastische Masse. ROXBURGH. Beim Kochen mit Salpetersäure von 1,35 spec. Gew. löst sich Kautschuk ohne heftige Einwirkung, Camphresinsäure und etwas durch Wasser fällbares Harz bildend. SCHWANERT (*Ann. Pharm.* 128, 123). — *Vitriolöl* verwandelt mässig dünne Kautschukstücke erst nach einigen Tagen in eine schwarze, zerreibliche Substanz, ohne sie aufzulösen. ROXBURGH. HATSCHETT. In der Wärme erzeugt es eine terpenthinartige Masse, aus welcher Wasser schwarzes brüchiges Harz scheidet. ACHARD. — Die dunkelbraune Lösung von Kautschuk in Schwefelkohlenstoff entfärbt sich beim Einleiten von Chlorgas und scheidet auf Zusatz von Wasser eine weisse, nicht elastische Masse aus. So wirkt auch schweflige Säure. TRAUN. — Auf schmelzendes *chlorsaures Kali* geworfen, verbrennt es mit sehr hellem Licht unter Freiwerden von viel Wärme, so dass der Boden des Glasrohrs durchschmilzt. BÖTTGER (*N. Repert.* 6, 247).

Verbindungen. Löst sich bei keiner Temperatur in *Wasser*, aber schwillt in kochendem Wasser auf und wird klebrig; auch nach dem Erkalten zeigt es sich weicher und aufgeblähter als zuvor und hat Wasser aufgenommen. Dünne Kautschukstreifen, 30 Tage in Wasser aufbewahrt, verschlucken 18,7 bis 26,4 Proc. Wasser und nehmen an Länge und Dicke zu. PAYEN. Zuweilen zieht kochendes Wasser aus käuflichem Kautschuk etwas Harz. — Löst sich nicht in wässriger *Salzsäure* und wird auch durch verdünnte *Schwefelsäure* nicht verändert. — Wässriges, auch sehr conc., FARADAY, und weingeistiges *Kali* wirken auch in der Hitze nicht ein. BERNIARD. ACHARD. Gegen THOREY und THOMSON, welche Erweichen und Lösung bemerkten. — *Ammoniakgas* wirkt nicht ein; mit Ammoniakwasser einige Monate hingestellt, färbt es dasselbe

braun, wird seidenglänzend, schwillt auf und löst sich jetzt beim Schütteln mit Terpenthinöl zur Emulsion, aus welcher sich beim Stehen das meiste Kautschuk als Rahm scheidet (*Ann. Pharm.* 23, 359). S. auch Sommers (*Dingl.* 64, 77; 69, 158). — Wird in flüssiger *Kohlensäure* anscheinend nicht verändert, aber schwillt nach dem Herausnehmen zum 6- bis 8-fachen Volum an, fällt dann wieder zusammen und ist durch seine ganze Masse hindurch weiss geworden. Gore (*Chim. pure* 3, 214).

Durch geeignetes Zusammenbringen mit *Schwefel* kann Kautschuk in *vulkanisirtes*, ferner in *schwefelarmes vulkanisirtes* und endlich in *gehärtetes Kautschuk* verwandelt werden.

a. Erhält man Kautschukscheiben von 2 bis 3 Millimeter Dicke 2 bis 3 Stunden in bei 112 bis 116° geschmolzenem Schwefel, so dringt derselbe schneller als Wasser oder Weingeist es thun würden, in die Poren ein und vermehrt das Gewicht des Kautschuks um 10 bis 15 Proc., ohne sein Verhalten gegen Lösungsmittel zu verändern. Wird jetzt einige Minuten auf 135 bis 160° erhitzt, so geht die Umwandlung in vulkanisirtes Kautschuk durch Bindung von Schwefel vor sich. Hancock's Verfahren (*Lond. Journ of arts* 1845, 178).

Vulkanisirtes Kautschuk bewahrt gleiche Elasticität und Weiche bei Temperaturen, welche zwischen — 20° und + 50° liegen, auch bei 100° und mehr Graden erweicht es nicht beträchtlich. — Es nimmt beim Hinstellen unter Wasser weit weniger Wasser auf als rohes Kautschuk und lässt in daraus angefertigten Behältern eingeschlossenes Wasser weit langsamer verdunsten. Die Aufnahme von Schwefel verändert nicht das Verhältniss von Kohle zu Wasserstoff, welches wie im rohen Kautschuk der Formel C^8H^7 entspricht. Payen. Es wird durch Lösungsmittel weit schwieriger als rohes angegriffen, aber nach Baumhauer von Ozon durchlöchert.

Auch indem man Kautschuk mit fein gepulvertem Schwefel mengt und auf 135 bis 160° erhitzt (Goodyear's Weise), auch wohl noch Schwefelblei oder Mineralkermes einknetet, wird vulkanisirtes K. erhalten. Ebenso durch Eintauchen in ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff mit Halbchlorschwefel, Parkes, durch mehrstündiges Erhitzen mit Mehrfachschwefelkalium auf 140°. Gerard.

b. Vulkanisirtes Kautschuk hält 1 bis 2 Proc. gebundenen Schwefel, den Rest mechanisch in den Poren eingeschlossen, dieser Rest wird durch monatelanges Ausdehnen und Zusammenziehen allmählich ausgeschieden und lässt sich rascher und vollständiger durch heisse Kalilauge ausziehen, ohne dass das so erhaltene schwefelarme Kautschuk seine Elasticität bei verschiedenen Temperaturen und seine Unangreifbarkeit gegen Lösungsmittel eingebüsst hätte.

c. Bei längerem Erhitzen, besonders rasch in geschmolzenem Schwefel wird das vulkanisirte Kautschuk schwarz hart hornartig und politurfähig, welche Eigenschaften mit dem Gehalt an Schwefel und der Dauer des Erhitzens zunehmen. Dabei, besonders wenn man über 160° erhitzte, entwickelt sich Hydrothion, welches Gas zum Theil im überschüssigen Schwefel gelöst bleibt und sich erst beim Krystallisiren desselben entwickelt. Goodyear erhitzt 1 Th. Kautschuk mit 1/2 Th. Schwefel 2 Stunden auf 100°, dann 4 Stunden auf 151°. Das gehärtete Kautschuk ist noch weniger löslich, als das vulkanisirte und quillt selbst in Schwefelkohlenstoff kaum auf. Im gehärteten K. des Handels fand Ebermayer 12 bis 28 Proc. Schwefel.

Kautschuk löst sich zum Theil in *Schwefelkohlenstoff*. Lampadius. Es schwillt darin zum schwammartigen Gemenge eines gelösten und eines ungelösten Körpers auf und löst sich zu 30 bis 70 Proc. Payen. Mit 6 Th. Schwefelkohlenstoff übergossene Kautschukstücke quellen über Nacht zur weichen salbenartigen Masse auf. Dullo. Durch Schütteln mit Schrot lässt sich die Lösung beschleunigen. Anthon (*Repert.* 52, 372). Hält der Schwefelkohlenstoff Schwefel, so nimmt das Kautschuk denselben auf und bleibt beim Verdunsten als vulkanisirtes zurück. Dullo.

Schwillt in kaltem und mehr noch in kochendem Weingeist auf, ohne sich zu lösen; aus rohem Kautschuk zieht kochender Weingeist bis zu 4 Proc. bitteres klebendes Harz, Adriani, und zuweilen etwas Wachs. Nesenbeck. Dünne Kautschukplatten werden durch Aufnahme von Weingeist undurchsichtig und

klebend. PAYEN. — Wasserfreier *Aether* zerlegt Kautschuk wie Schwefelkohlenstoff, eine farblose Lösung bildend und 34 Proc. gefärbte Substanz ungelöst lassend. PAYEN. MACQUER fand es ganz, BERNIARD und ROXBURGH fanden es gar nicht in Aether löslich; reines Kautschuk quillt in Aether sehr auf, aber löst sich wenig. NEES v. ESENBECK u. MARQUART. Zusatz von etwas Schwefelsäure, VAN GEUNS (*Repert.* 52, 392), vorheriges Kochen mit Wasser, STRATINGH, befördern die Löslichkeit in Aether sehr. Weingeistgehalt des Aethers verhindert das Aufquellen der Kautschukbeutel, MOHR (*Ann. Pharm.* 22, 184), doch quillt nach PAYEN Kautschuk in einem Gemenge von 1 Maass absolutem Weingeist und 6 Maass Aether zum 4-fachen auf. — Die Lösung in Aether wird durch Weingeist gefällt, sie lässt beim Verdunsten unverändertes Kautschuk. S. auch JUCH (*A. Gehl.* 4, 226); PFAFF (*Schw.* 61, 384). Ein Gemenge von 100 Th. Schwefelkohlenstoff mit 6 bis 8 Th. absolutem Weingeist löst Kautschuk sehr leicht, mischt man auf 1 Maass Lösung noch 2 Maass absoluten Weingeist zu, so wird alles Kautschuk gefällt, während Fett und Farbstoff gelöst bleiben; der zähe, mit Schwefelkohlenstoff und Weingeist getränkte Niederschlag löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff zur klaren Flüssigkeit. PAYEN. — Schwillt in *Chlorvinafer* und *Salpetervinester* auf, wird weiss und löst sich. ACHARD. PFAFF (*N. Gehl.* 5, 335). Löst sich kaum in *Aceton*, WIEDERHOLD, aber schwillt darin zum Brei auf. TROMMSDORFF.

Löst sich in *Chloroform* viel leichter als in anderen Flüssigkeiten und bleibt beim Verdunsten unverändert zurück. CLOËZ (*N. J. Pharm.* 14, 382). Erst beim Zerreiben der anfangs entstehenden Gallerte erfolgt Lösung, aus welcher Weingeist das Kautschuk als zusammenhängende elastische Masse fällt. SCHWERDTFEGER (*N. Jahrb. Pharm.* 1, 100). Erhitzt man Kautschukstücke mit mehr als dem doppelten Maass Chloroform im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so entsteht eine in der Hitze flüssige Gallerte, mit Schwefelkohlenstoff ohne Fällung mischbar. TRAUN.

In *Fuselöl*, *Mylaldehyd*, *Baldrianmylester* und *Baldriansäure* schwillt Kautschuk auf. TRAUTWEIN (*Repert.* 91, 29).

Die *rectificirten Brenzöle des Kautschuks* (VII, 308), die *leichten Oele des Steinkohlentheers*, *Steinöl*, *rectificirtes von allem Harz befreites Terpenthinöl*, die *leichten Harzöle*, *Eupion*, *Cajeputöl*, *Lavendelöl* und viele andere *flüchtige Oele* machen Kautschuk stark aufquellen und lösen es nach Art des Aethers. In *Kreosot* schwillt es nicht auf und erweicht erst bei längerem Sieden, ohne sich zu lösen. REICHENBACH. Auch *fette Oele*, *Schweineschmalz* und *Wallrath* lösen Kautschuk beim Erhitzen oder lassen sich damit zusammenschmelzen. S. REICHENBACH (*J. pr. Chem.* 1, 388), MÄRKER (*Jahrb. pr. Pharm.* 2, 226); MOHR (*Ann. Pharm.* 21, 342; 22, 184), MARTIN (*Ann. Pharm.* 22, 99), ROXBURGH (*Repert.* 35, 349), DULLO (*Polyt. Notizbl.* 20, 90).

Anhang zu Kautschuk.

1. ***Milchsaft von Tabernamontana utilis aus Guiana.*** — Hält Wasser, Zucker, Gummi, Salze, ein bei 170° schmelzendes, bei 160° sprödes Harz = $C^{30}H^{24}O^{2}$ (81,47 C, 11,14 H, 7,39 O), ein 2. Harz von 140 bis 150° Schmelzpunct, bei 60° erweichend, = $C^{30}H^{26}O^{2}$ (81,22 C, 11,51 H, 7,27 O) und Kautschuk. Zur Abscheidung des letzteren macht man den Milchsaft durch Weingeist gerinnen, wäscht und zieht die geronnene Masse nach einander mit kaltem und kochendem absoluten Weingeist aus, wobei die Harze in Lösung gehen, das Kautschuk zurückbleibt. Es ist elastisch, in kochendem Aether zur trüben Flüssigkeit löslich und hält 82,85 C, 11,68 H, 5,47 O = $C^{40}H^{34}O^{2}$. HEINTZ (*Pogg.* 65, 260). Hierher gehört auch ein von MARCHAND (*J. pr. Chem.* 21, 48) als Kuhbaummilch untersuchter Milchsaft, in welchem er 2 Harze und Kautschuk mit 81,10 C, 11,02 H, 7,98 O = $C^{40}H^{33}O^{3}$ fand. S. auch CHRISTISON (*Ed. N. phil. J.* 9, 32).

2. *Harze aus der Milch des Kuhbaums (Galactodendron utile).* Die durch Weingeist haltbar gemachte Milch hält ein in kaltem und kochendem Weingeist, auch sehr leicht in Aether lösliches Harz, nicht durch Digeriren mit sehr conc. Kalilauge zersetzbar und nicht fällbar durch weingeistigen Bleizucker oder Silbersalpeter. Es hält im Mittel 82,27 Proc. C, 11,40 H, 6,33 O = $C^{70}H^{58}O^{4}$ und bildet 31,4 Proc. der Kuhmilch. — Die ohne Zusatz von Weingeist eingeführte Milch hält veränderte Harze. Heintz (*Pogg.* 65, 240). S. auch Boussingault u. Rivero (*Ann. Chim Phys.* 23, 219); Solly (*Phil. Mag.* 11, 452).

3. *Harz aus der Milch von Hura crepitans*, eines brasilianischen Baumes. — Der gelbliche, geruchlose Milchsaft schmeckt anfangs schwach, dann heftig im Schlunde reizend; seine Ausdünstung bewirkt sehr heftige Entzündungen. — Kocht man den zur Extractdicke abgedampften Saft mit Weingeist aus, dampft das Filtrat ab und zieht den Rückstand erst mit kochendem Wasser, dann mit Aether aus, so nimmt letzterer das Harz auf, ein Oel ungelöst lassend, welches beim Verdunsten des anhängenden Aethers zur Krystallmasse wird, von brennend scharfem Geschmack und Curcuma röthend. — Das Harz ist gelb, klebrig, geruchlos, anfangs geschmacklos, dann scharf schmeckend, es wirkt auf die Haut gebracht blasenziehend. Wird etwas über 100° flüssig, kocht und verdampft in offenen Gefässen, besonders zugleich mit Wasser oder Weingeist unzersetzt, so dass die Dämpfe auf der Gesichtshaut Blasen und Entzündung bewirken. Leicht löslich in Weingeist, Aether und Terpenthinöl, kaum in wässrigem Ammoniak und Kali. Boussingault u. Rivero (*Ann. Chim. Phys.* 28, 430; *Repert.* 23, 189). S. auch Merat u. Gilbert (*Pharm. Centr.* 1849, 30).

4. *Chinesisches Federharz.* — Wahrscheinlich durch Austrocknen von Trockenöl erzeugt. Gelb (auch roth oder blau), wenig elastisch, leichter als Wasser. Brennt mit heller Flamme, auch auf Wasser, wenig Asche lassend. Erweicht wenig beim Kochen mit Wasser, schmilzt beim Erhitzen zur schwarzen brüchigen Masse. Löst sich völlig in warmem wässrigen kohlensauren Kali zur Seife. Weingeist nimmt in der Wärme einen Theil auf und lässt den Rest weiss zurück. Löst sich nicht in flüchtigen Oelen. Thorey (*Crell chem. J.* 2, 107).

5. Viscin.

P. Reinsch. *N. J. Pharm.* 14, 129; Ausz. *Chem. Centr.* 1861, 145; *Lieb. Kopp* 1860, 541.

Die weiche, halbelastische, in der Wärme sehr klebrig-zähe und fadenziehende Substanz, welche aus dem Fruchtboden und der Blüthenhülle der *Atractylis gummifera* ausschwitzt, wurde von Macaire-Prinsep (*Bibl. univ.* 54, 19; *J. pr. Chem.* 1, 415; *Ann. Pharm.* 12, 261) als Viscin bezeichnet und als einerlei mit dem wesentlichen Bestandtheil des Vogelleims erkannt. Sie löst sich nicht in Wasser und Weingeist, aber in Aether und Terpenthinöl und bleibt beim Verdunsten klebrig-zähe, ohne an der Luft auszutrocknen, zurück. Macaire's Annahme, dieses Viscin finde sich nicht in frischen Beeren und Schalen der Mistel, nicht in der Rinde der Stechpalme, sondern werde erst bei der Bereitung des Vogelleims aus diesen Pflanzentheilen erzeugt, scheint irrig zu sein.

Der *Vogelleim* wird aus der Rinde, den Blättern oder Beeren der Mistel (*Viscum album*) durch Auskochen oder besser durch Zerquetschen und Waschen mit Wasser erhalten. Oder man erweicht die zerschnittene innere Schale der Zweige von *Ilex aquifolium* durch Kochen mit Wasser, gräbt sie im verschlossenen Gefässe unter die Erde ein und lässt wochenlang stehen, worauf sich die Masse zum durchscheinenden grünen Teig kneten lässt.

Aehnliche oder gleiche Substanzen finden sich in der Oberhaut junger Zweige von *Robinia viscosa*, Vauquelin (*Scher. J.* 3, 120), in der Rinde von *Ilex aquifolium*, Bouillon Lagrange, Henry (*N. Tr.* 3, 2, 289), in der Wurzel von *Gentiana lutea* neben Weichharz, N. E. Henry (*J. Pharm.* 5, 97; 7, 175), Leconte (*J. Pharm.* 23, 474); in den klebrigen Ueberzügen von *Lychnis Viscaria*

und *Saxifraga tridactylites*. — Der Milchsaft der jungen Zweige von *Ficus elastica*, auch der anderer Ficusarten hält Viscin, weiss, in lange Fäden ziehbar, nicht in Weingeist, aber in Aether löslich; der Milchsaft des Stammes dagegen Kautschuk. NEES v. ESENBECK u. MARQUART (*Ann. Pharm.* 14, 43). Ueber Atractilis-Viscin s. auch GEIGER (*Mag. Pharm.* 24, 23), LANDERER (*Repert.* 63, 192).

Darstellung. Man bereitet Vogelleim aus den weissen Beeren der Mistel durch Zerquetschen mit Wasser und Abseihen der Fruchtschalen, oder aus der feingeschabten Rinde, welche man zur Entfernung alles Löslichen mit kaltem Wasser ausknetet, bis ein Gemenge von Vogelleim mit Holzfaser zurückbleibt. Dasselbe wird nach mehrtägigem Liegen unter öfter erneuertem Wasser mit Weingeist von 90 Proc. digerirt, so oft derselbe sich noch gelb färbt, zuletzt wiederholt mit Weingeist ausgekocht, wodurch Wachs entfernt wird. Die zurückbleibende gelbbraune Masse giebt bei 5- bis 6-maligem Behandeln mit Aether an denselben Viscin ab, während Viskautschin und Holzfaser ungelöst bleiben. Man verdunstet den Aether, erwärmt den Rückstand bis zur Verflüchtigung alles Aethers, knetet die zähe gelbliche Masse mit Weingeist, so lange derselbe gefärbt wird, knetet sie unter Wasser und erhitzt bei Luftabschluss auf 120°, bis alles Wasser verdampft ist. REINSCH.

Eigenschaften. Klare durchsichtige Masse, bei Mittelwärme von Honigdicke und zu Fäden ausziehbar, bei 100° dünnflüssig wie Mandelöl. Macht auf Papier Fettflecke. Spec. Gew. = 1. Fast ohne Geruch und Geschmack. Reagirt sauer.

			REINSCH. Mittel.
40 C	240	57,69	57,52
48 H	48	11,54	11,52
16 O	128	30,77	30,96
$C^{40}H^{48}O^{16}$	416	100,00	100,00

Die Formel von REINSCH ist $C^{20}H^{23}O^{8}$, die obige lässt Viscin als ein Hydrat des Kautschuks = $C^{40}H^{32}$,16HO erscheinen. KR.

Geräth beim *Erhitzen* auf 210° ins Kochen und lässt bei 235° dünnes gelbes Oel von 0,856 spec. Gew., 227 bis 229° Siedpunct, REINSCH' *Viscen*, dann bei allmählich auf 275° steigender Temperatur eine butterartige Krystallmasse übergehen, während wenig Kohle bleibt. Schüttelt man das Destillat mit Natronlauge, so erstarrt es zum Krystallbrei, aus welchem sich beim Kochen Oel verflüchtigt, das rückständige Natronsalz lässt beim Erhitzen mit Phosphorsäure die an Natron gebundene Säure, REINSCH' *Viscinsäure*, doch schwierig als gelbes saures Oel übergehen, dessen Natronsalz sich in Weingeist, nicht in Wasser löst. REINSCH.

Viskautschin. — Es bleibt beim Ausziehen des Viscin's neben der Holzfaser zurück und wird durch Terpenthinöl ausgezogen. Die nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende, nunmehr in Aether löslich gewordene, klare gelbliche Masse wird in Aether gelöst, nach dem Verdunsten des Aethers mit Weingeist, endlich mit Wasser gewaschen und bei 120° getrocknet. — Bei Mittelwärme zähe, dem Baumwachs ähnlich, bei 120° von Baumöldicke. Sehr elastisch und zu langen Fäden ausziehbar. Spec. Gew. 0,978. Geschmacklos, riecht schwach, reagirt neutral. Hält im Mittel 75,56 Proc. C, 11,91 H und 12,53 O, der Formel $C^{8}H^{8}O$, REINSCH ($C^{40}H^{37}O^{5} = C^{40}H^{32}$,5HO mit 75,71 Proc. C, 11,67 H, KR.) entsprechend.

Stammkern $C^{40}H^{24}$; *Sauerstoffkern* $C^{40}H^{28}O^{6}$.

Wermuthbitter oder Absynthiin.

$$?\,C^{40}H^{28}O^{8} = C^{40}H^{28}O^{6},O^{2}.$$

LEONARDI. *Br. Arch.* 28, 211. — CAVENTOU. *Br. Arch.* 29, 167.
MEIN. *Ann. Pharm.* 8, 61.

Righini. *J. Chim. méd.* 19, 383.
Luck. *Ann. Pharm.* 54, 112; 78, 87.
Kromayer. *N. Br. Arch.* 108, 129; *Chem. Centr.* 1862, 49; *Lieb. Kopp* 1861, 745.

Der Bitterstoff von *Artemisia Absynthium* (VIII, 67). Hauptsächlich von Mein, Luck und Kromayer, aber mit wenig übereinstimmenden Resultaten untersucht.

Frickhinger (*Repert.* 101, 365) und Landerer (*Repert.* 105, 316) beschrieben aus Tinctura Absynthii beim Stehen abgeschiedene Krystalle. — Braconnot's *Absynthsäure* (*J. Phys.* 84, 341) ist nach Zwenger (*Ann. Pharm.* 48, 122) Bernsteinsäure, auch Tichanowitsch fand letztere Säure, während Luck ihr Vorkommen im Wermuth läugnet. Mein's Wermuthbitter könnte nach Zwenger ebenfalls Bernsteinsäure mit anhängendem Bitterstoff sein, wogegen die Eigenschaften desselben sprechen. Kr.

a. *Nach* Mein. — Man übergiesst frisch getrocknete blühende Spitzen des Wermuths mit warmem Wasser, presst nach 24 Stunden, behandelt den Rückstand noch 1 bis 2 Mal so, filtrirt, verdunstet zum Extract, erschöpft dieses mit Weingeist von 36° B, destillirt den Weingeist ab, verdunstet den Rückstand wieder und entfernt die in Wasser löslichen Antheile. Das ungelöst Gebliebene wird zur Entfernung anhängenden Extractivstoffs in 3 Th. Weingeist gelöst, aus dem Filtrat mit Wasser gefällt und durch Wiederholung dieses Verfahrens, so lange das Filtrat noch Eisenchlorid grünt, gereinigt. Der so erhaltene harzige Bitterstoff gleicht dem Jalappenharze, reagirt sauer und schmeckt sehr bitter. Wird seine Lösung in 24 Th. Weingeist von 80 Proc. mit 96 Th. Weingeist von 30 Proc. zusammengeschüttelt, nach 24 Stunden von den ausgeschiedenen Flocken abfiltrirt, mit Bleizucker gefällt, nach Wasserzusatz erwärmt, bis aller Weingeist verdunstet ist, filtrirt, mit Hydrothion vom Blei befreit und bei 60° eingeengt, so bedeckt sie sich mit einer farblosen Haut und scheidet kleine weisse Säulen aus. Diese Säulen, welche Mein als das reine Absynthiin betrachtet und den krystallisirten Harzen zuzählt, färben Vitriolöl intensiv gelb, allmählich dunkel purpurn. Sie lösen sich in 1000 Th. Wasser zur lackmusröthenden Flüssigkeit, die nicht durch Metallsalze, aber durch Galläpfelaufguss fällbar ist. Sie lösen sich in verdünnten reinen und kohlensauren Alkalien, leicht in Essigsäure, durch Wasser fällbar, am besten in Weingeist und weniger leicht in Aether. So weit nach Mein. Dieses Absynthiin ist nach Geiger ein dem Santonin nahestehender Stoff.

b. *Nach* Luck. — Luck verdunstet die weingeistige Tinctur des trocknen Krautes zum Syrup, entzieht demselben durch wiederholtes Schütteln mit Aether Wermuthbitter und saure Harze, destillirt den Aether ab und behandelt den Rückstand mit ammoniakhaltigem Wasser, welches das Harz auszieht, das Bitter meist als Pulver ungelöst lässt. Es wird zur Entfernung des aufgenommenen Ammoniaks mit verdünnter Salzsäure digerirt, mit Wasser gewaschen, in Weingeist gelöst und mit Bleizucker von den dadurch fällbaren Antheilen befreit. Das Filtrat, mit Hydrothion entbleit und nach Zusatz von wenig Wasser am warmen Orte verdunstet, setzt das Bitter in gelben Harztropfen ab, welche nach Tagen oder Wochen krystallisch werden. Sie sind sauer und sehr bitter, schwerlöslich in kaltem und schmelzbar in kochendem Wasser. Die rothgelbe Lösung in kaltem Vitriolöl wird an der Luft schnell indigblau, und giebt dann mit Wasser, während die Flüssigkeit rosenroth bleibt, graugrüne, nicht mehr bittere Flocken. Die Lösung in Salzsäure ist gelb, bei schwachem Erwärmen roth und setzt braune Klumpen ab. Das Bitter löst sich etwas mit weingelber Farbe in Ammoniak, leichter mit goldgelber Farbe in Kali. Wird die weingeistige Lösung mit Kali versetzt und Kohlensäure eingeleitet, so lange sich kohlensaures Kali ausscheidet, so fällt Bleizucker aus dem Filtrat schön gelbe Flocken von Absynthiin-Bleioxyd, die nach einigen Minuten weiss werden und sich zerlegen; daher Luck zur Darstellung der Bleiverbindung die weingeistige Lösung mit Ammoniak und Bleiessig versetzt, im Vacuum neben Vitriolöl verdunstet, den Rückstand zerreibt, mit Wasser, Aether und Weingeist auswäscht. So halte

die Bleiverbindung 55,25 Proc. Bleioxyd. — Dieses Wermuthbitter löst sich leicht in Weingeist, schwieriger in Aether, auch in Essigsäure, durch Wasser fällbar. Es zeigt nach dem Trocknen im Vacuum folgende Zusammensetzung.

Berechn. nach Ludwig.			Luck. Mittel.
40 C	240	65,93	65,18
28 H	28	7,69	7,62
12 O	96	26,38	27,20
$C^{40}H^{28}O^{12}$	364	100,00	100,00

Nach Luck $C^{16}H^{11}O^{5}$. Nach Ludwigs Formel hält Luck's Absynthiin 4 At. Sauerstoff mehr als das Kromayer's.

c. *Nach* Kromayer. — Man fällt den mit heissem Wasser bereiteten Wermuthaufguss mit Galläpfelaufguss, sammelt, wäscht den Niederschlag und zerlegt ihn noch feucht durch Vermischen und Eintrocknen mit Bleioxyd. Der trocknen Masse entzieht Weingeist das Absynthiin, welches noch durch Behandeln seiner heissen weingeistigen Lösung mit Thierkohle, auch durch Auflösen in Aether zu reinigen ist. — Oder man wendet statt des Aufgusses den Saft des frischen Krautes an, den man durch Erhitzen von Eiweiss befreit hat. Durch Ausfällen der wässrigen Lösung mit Bleiessig und Entfernen des gelöst gebliebenen Bleis durch Hydrothion kann das so erhaltene Absynthiin gereinigt werden. — Schüttelt man den wässrigen Auszug des Krautes mit Knochenkohle, so nimmt diese das Absynthiin auf, welches durch Weingeist ausgezogen werden kann, aber noch weiterer Reinigung bedarf. So verfuhr schon Righini.

Eigenschaften. Wird bei langsamem Verdunsten der weingeistigen Lösung in schwachgelben Oeltropfen erhalten, die zur harten, undeutlich krystallischen Masse erstarren. Die ätherische Lösung lässt eine fast farblose durchsichtige Masse, zum luftbeständigen Pulver zerreiblich. Neutral. Riecht gewürzhaft, schmeckt sehr bitter. Schmilzt bei 120 bis 125°. Stickstofffrei.

Ueber Vitriolöl.			Kromayer.
40 C	240	70,38	70,47
29 H	29	8,50	8,78
9 O	72	21,12	20,74
$C^{40}H^{28}O^{8}$,HO?	341	100,00	100,00

So nach Kromayer u. Ludwig, aber die Formel wird nur durch die Analyse des gerbsauren Absynthiins schwach gestützt. Kr.

Zersetzungen. 1. Zersetzt sich beim *Erhitzen* mit scharfen reizenden Dämpfen. — 2. Scheidet aus warmem salpetersauren *Silberoxydammoniak* Metall. — 3. Wird erst durch heisse *Salpetersäure* zerstört. — 4. Die braune Lösung in *Vitriolöl* wird bald grünblau, durch Eintropfen von Wasser dunkelblau und scheidet mit mehr Wasser graue Flocken aus. Verdünnte Schwefelsäure und conc. *Salzsäure* erzeugen braune Harze, aber keinen Zucker. — Absynthiin reducirt *Kupferoxydkali* nicht.

Löst sich kaum in kaltem, wenig in heissem *Wasser*, wobei der Ueberschuss zu durchsichtigen Oeltropfen schmilzt. Die Lösung fällt *Metallsalze* nicht.

Löst sich in *Kalilauge* mit braunrother Farbe, durch Salzsäure nicht wieder fällbar; aus der Lösung in wässrigem *Ammoniak* fällt Salzsäure einen Theil, der sich in überschüssiger Säure mit rosenrother Farbe löst.

Gerbsaures Absynthiin. — Weingeistiges Absynthiin, welches mit Wasser bis zur Trübung versetzt ist, erzeugt mit wässriger Gerbsäure weissen pflasterartigen Niederschlag. Dieser ist nach dem Waschen mit Wasser und schwachem Weingeist und nach dem Trocknen bei 100° zum grauen Pulver zerreiblich.

Berechn. nach Ludwig u. Kromayer.			Kromayer. Bei 100°.
58 C	348	60,94	61,03
39 H	39	6,83	7,20
23 O	184	32,23	31,77
$C^{40}H^{28}O^{8},C^{18}H^{8}O^{12} + 3HO$?	571	100,00	100,00

Absynthiin löst sich leicht in Weingeist und Aether.

Fällt man die weingeistige Tinctur des Wermuths mit weingeistigem Bleizucker, trocknet, zerreibt den Niederschlag und wäscht ihn mit Wasser aus, so gehen essigsaures und bernsteinsaures Bleioxyd in Lösung. Aus dem getrockneten Rückstande zieht Aether das *Harz des Wermuths*, zugleich mit etwas Wermuthbitter, welches letztere durch öfteres Auskochen mit Wasser beseitigt wird. — Das Harz ist gelblich, in weingeistiger Lösung kaum sauer, mit Wasser zum aufschwimmenden Oel schmelzbar. Es löst sich in Vitriolöl, durch Wasser fällbar, leicht in kochender Kalilauge, in Ammoniak, worauf überschüssiges Ammoniak einen Niederschlag erzeugt. Es wirkt auf essigsaures Kupferoxyd und Silbersalpeter nicht verändernd, löst sich leicht in Weingeist und Aether. Tichanowitsch (*Krit. Zeitschr.* 6, 197; *Chem. Centr.* 1863, 908).

Sauerstoffkern $C^{40}H^{26}O^{8}$.

Haselwurzcampher.

$$C^{40}H^{26}O^{10} = C^{40}H^{26}O^{8},O^{2}.$$

Görz. *Pfaff's System der Mat. méd.* 3, 229.
Lassaigne u. Feneulle. *J. Pharm.* 6, 561; *N. Tr.* 5, 2, 72.
Gräger. *Dissert. de asaro europ.* Göttingen 1830.
Sell u. Blanchet. *Ann. Pharm.* 6, 296.
K. Schmidt. *Ann. Pharm.* 53, 156; *J. pr. Chem.* 33, 221.

Asaron. — Von Görz entdeckt. — Findet sich in der Wurzel von *Asarum Europaeum*, welche nach Lassaigne u. Feneulle noch einen Bitterstoff hält. Gräger unterscheidet als *Asarit* noch Krystalle, die wie der Haselwurzcampher erhalten werden und augenscheinlich mit demselben einerlei sind.

Darstellung. Man destillirt die trockne Wurzel mit 8 Th. Wasser, bis 3 Th. übergegangen sind und findet den Campher theils im Halse der Retorte und unter dem Destillat in kleinen weissen Körnern, theils schiesst derselbe aus dem Destillat in der Kälte an. Görz. Gräger reinigt durch Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser, von beigemengtem Asarumöl (VII, 330) auch durch Schmelzen.

Eigenschaften. Durchsichtige, perlglänzende, 4-seitige Tafeln. Lassaigne u. Feneulle. Zwei- und 1-gliedrig, in viel verschiedenen Formen auftretend. Schmidt. S. die Beschreibung a. a. Orte. Spec. Gew. = 0,95. Gräger. Schmilzt bei 40° Blanchet u. Sell, 70° Gräger, und erstarrt bei 27°, Blanchet u. Sell, strahlig krystallisch. Sublimirt bei kleinen Mengen zwischen zwei Uhrgläsern unverändert, doch wird ein Theil leicht braun und bronzlich. Der starkriechende Dampf reizt zum Husten. — Geruchlos und geschmacklos, Gräger, riecht und schmekt nach Görz scharf campherartig und wirkt brechenerregend.

			Blanchet u. Sell. Mittel.	Schmidt. Mittel.
40 C	240	69,37	68,66	69,37
26 H	26	7,51	7,74	7,66
10 O	80	23,12	23,60	22,97
$C^{40}H^{26}O^{10}$	346	100,00	100,00	100,00

$C^{16}H^{11}O^{4}$ nach Blanchet u. Sell, $C^{20}H^{13}O^{5}$ nach Schmidt.

Zersetzungen. 1. Wird Haselwurzcampher im zugeschmolzenen Glasrohr über 100° *erhitzt*, so krystallisirt die geschmolzene Masse beim Erkalten um so langsamer, je länger und stärker man erhitzte, nach halbstündigem Erhitzen auf 210° erst nach 3 Tagen vollständig. Schmidt. — 2. Beginnt bei 280° zu *sieden*, aber zersetzt sich, indem die Temperatur auf 300° steigt, ohne zu destilliren, Blanchet u. Sell, der Rückstand ist zur rothen zähen Masse geworden, aus der nach Tagen Campher krystallisirt. Schmidt. — 3. Die leicht erfolgende Lösung in starkem warmen Weingeist färbt sich, wenn sie 10 bis 15 Minuten im *Kochen* erhalten wird, gelb, endlich tief blutroth und scheidet beim Erkalten nur einen Theil des Camphers in Krystallen aus, während die Mutterlauge zum rothen zähen Harz eintrocknet, welches beim Erhitzen ohne zu sublimiren verkohlt, aus der weingeistigen Lösung durch Wasser in amorphen Kugeln gefällt wird, 69,03 Proc. C, 7,65 H und 23,32 O hält. Dieses Harz (= *amorpher Haselwurzcampher*) liefert beim Destilliren mit Wasser wieder die ursprünglichen Krystalle. Schmidt. — 4. Der Campher *brennt* mit heller russender Flamme. Gräger.. — 5. Löst sich in conc. *Salpetersäure* (unter Rücklassung eines zähen gelben Harzes, Görz) Oxalsäure bildend. Schmidt. — 6. Bildet beim Erhitzen mit *2-fach-chromsaurem Kali* und *Schwefelsäure* Chromoxyd und ein amorphes rothes Harz, neutral, aus der weingeistigen Lösung durch Wasser fällbar, mit 66,0 Proc. C, 6,89 H und 27,11 O. Aehnlich wirken Braunstein und Schwefelsäure, während Bleisuperoxyd, Schmelzen im salzsauren oder schwefligsauren Gase den Campher nicht verändert. Schmidt. — 7. Im Dampfe wasserfreier *Schwefelsäure* schmelzen die Krystalle nicht und werden nur theilweis angegriffen, wobei sich die Kanten roth, schwarz und anders färben. Dabei scheint sich eine gepaarte Schwefelsäure zu bilden. Schmidt. — Kaltes *Vitriolöl* löst sie mit gelber, heisses mit braunrother Farbe, aus ersterer Lösung fällt Wasser unveränderten Campher, aus letzterer ein braunes Harz. Gräger. Schmidt. — 8. In der Kältemischung befindlicher Haselwurzcampher wird von trocknem *Chlor* nicht angegriffen, aber schmilzt bei gewöhnlicher Temperatur unter heftiger Wärmeentwicklung zur tief blutrothen Masse, die dann unter Entweichen von Salzsäuregas grün wird und nun das Chlor ruhig verschluckt. Wenn von 100 Th. Campher 46 Th. Chlor aufgenommen sind, hält der grüne, nicht flüchtige harzige Rückstand 47,16 Proc. C, 4,41 H, hat also für Wasserstoff Chlor aufgenommen. Schmidt.

Der Campher löst sich wenig in heissem *Wasser*, Görz, leicht in *Weingeist*, durch Wasser als Oel fällbar, welches dann krystallisch erstarrt. Löst sich in *Aether* und *flüchtigen Oelen*. Gräger.

Sauerstoffnitrostickstoffkern $C^{40}N^2X^2H^{20}O^{10}$.

Kakotelin.

$$C^{40}N^4H^{22}O^{18} = C^{40}N^2X^2H^{20}O^{10},H^2.$$

GERHARDT. *Compt. rend.* 19, 1105; *Compt. chim.* 1845, 112; *J. pr. Chem.* 36. 11. — *N. J. Pharm.* 9, 317; 13, 232 und 14, 212.
LAURENT. *Compt. rend.* 22, 633; *N. Ann. Chim. Phys.* 22, 463; *J. pr. Chem.* 45, 378. — *N. Ann. Chim. Phys.* 24, 314; *Ann. Pharm.* 69, 15; *J. pr. Chem.* 46, 32.
ROSENGARTEN. *Ann. Pharm.* 65, 111; *Pharm. Centr.* 1848, 199; *N. J. Pharm.* 13, 232; *Lieb. Kopp* 1847 und 1848, 632.
A. STRECKER. *Ann. Pharm.* 91, 76; *J. pr. Chem.* 62, 437; *Pharm. Centr.* 1854, 652; *Compt. rend.* 39, 54; *N. Ann. Chim. Phys.* 42, 366; *Lieb. Kopp* 1854, 520.

Kakothelin. — Von GERHARDT und LAURENT entdeckt, besonders von STRECKER untersucht. — Entsteht neben Salpetrigformester, Kohlensäure und Oxalsäure beim Einwirken von Salpetersäure auf Brucin. STRECKER. S. dieses.

Darstellung. Man übergiesst geschmolzenes Brucin in einer Retorte mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., wo unter Entweichen von Gasen und rothen Dämpfen eine heftige Einwirkung stattfindet, welche man durch Einstellen in kaltes Wasser nöthigenfalls langsamer zu Ende gehen lässt. Man verdünnt den Inhalt der Retorte mit Wasser, sammelt die niederfallenden gelben Flocken, von denen die Mutterlauge nach dem Einengen, Entfernen der angeschossenen Oxalsäure und Verdünnen mit Wasser noch mehr liefert, und wäscht sie mit Wasser. Sie können aus salpetersäurehaltigem oder salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt werden. STRECKER.

Eigenschaften. Die gelben oder orangegelben Krystalle verlieren bei 100° ihr Wasser und färben sich dabei, wenn sie aus Salzsäure erhalten waren, dunkler. STRECKER. Sie färben sich am Sonnenlichte dunkelbraun, LAURENT, und verpuffen beim Erhitzen. GERHARDT.

			LAURENT. Mittel.	ROSENGARTEN. Mittel.	STRECKER. Mittel.
40 C	240	51,95	51,34	51,67	52,1
4 N	56	12,12	11,20	12,70	12,6
22 H	22	4,76	4,40	5,06	4,9
18 O	144	31,17	33,06	30,57	30,4
$C^{40}N^2X^2H^{22}O^{10}$	462	100,00	100,00	100,00	100,0

So nach STRECKER, LAURENT gab die Formel $C^{42}N^4H^{22}O^{20}$. STAHLSCHMIDT's Ansichten über die Formel des Kakotelins s. *Pogg.* 108, 542.

Verbindungen. A. *Mit Wasser.* — Aus salpetersäurehaltigem Wasser umkrystallisirtes Kakotelin verlor bei 100° 4,1 Proc. (2 At. = 3,8 Proc.), aus salzsäurehaltigem Wasser krystallisirtes verlor 1,9 Proc. (1 At. = 1,9 Proc. HO) Wasser. STRECKER.

Kakotelin löst sich kaum in kaltem und kochendem Wasser.

B. *Mit Säuren.* — Kakotelin löst sich in Säuren und vereinigt sich mit ihnen nach Art der Salzbasen zu Salzen, welche leicht,

schon durch Wasser zerlegt werden. Aus der Lösung von Kakotelin in starker Salzsäure scheidet Wasser orangegelbe Blättchen, nach kurzem Waschen frei von Salzsäure, auch sind die aus salpetersauren Lösungen erhaltenen Krystalle nach völligem Auswaschen frei von Salpetersäure. STRECKER.

Schwefelsaures Kakotelin. — Aus der Lösung von Kakotelin in Schwefelsäure scheiden sich gelbe Krystalle, welche auch nach dem Waschen mit Weingeist Schwefelsäure halten. STRECKER.

Chlorplatin-salzsaures Kakotelin. — Aus der Lösung von Kakotelin in starker Salzsäure scheidet Chlorplatin nach längerem Stehen gelbe Nadeln, zu denen dann die Flüssigkeit erstarrt. Diese sind mit Wasser und Aetherweingeist zu waschen. — Citrongelb. Verändert sich nicht bei 100°, verpufft bei vorsichtigem Erhitzen. STRECKER.

			STRECKER.
$C^{40}N^2X^2H^{22}O^{10}$,HCl,2Cl	569,5	85,18	
Pt	98,7	14,82	14,4—14,8
$C^{40}N^2X^2H^{22}O^{10}$,HCl,$PtCl^2$	668,2	100,00	

C. *Mit Oxyden.* — Kakotelin löst sich leicht in wässrigem Ammoniak, Kali oder Baryt, die ammoniakalische Lösung fällt Bleizucker und Silbersalze flockig. STRECKER. — Die Lösung in *Ammoniakwasser* wird beim Erwärmen grün, zuletzt braun. LAURENT. STRECKER. Nach dem Verdunsten des freien Ammoniaks fällt Weingeist aus ihr schwarzgrüne Flocken, deren grüne Lösung in Wasser durch Essigsäure, auch durch Bleizucker oder Salpetersäure grün gefällt wird. GERHARDT. Ein Mal schied die ammoniakalische Lösung eine in Wasser und Weingeist unlösliche untersalpetersäurehaltige Base ab, leicht löslich in Salzsäure, durch Ammoniak als gelbe Gallerte, durch Chlorplatin als rothgelbes Doppelsalz fällbar. Dieses Doppelsalz wird beim Trocknen schwarz mit goldgrünem Schimmer, beim Befeuchten mit einem Tropfen Weingeist wieder rothgelb. Nach sehr starkem Trocknen erscheint das Doppelsalz blauroth, ein Tropfen Wasser färbt es dann wieder orangeroth. Es löst sich in warmem Vitriolöl mit schöner Rosafarbe, die beim stärkeren Erhitzen lila wird. Für sich erhitzt verpufft es und lässt 23 Proc. Platin. LAURENT.

Die Lösung von Kakotelin in Kalilauge ist braungelb. GERHARDT.

Kakotelin-Baryt. — Kocht man Kakotelin mit Wasser und kohlensaurem Baryt, so wird unter Entweichen von Kohlensäure eine tief braune Lösung gebildet, aus der sich beim Erkalten, mehr noch auf Zusatz von Weingeist amorphes braunes Pulver scheidet, in Wasser mit brauner Farbe löslich. — Verliert nach dem Trocknen im Vacuum bei 120° 10,5 Proc. = 7 At. Wasser (Rechn. = 10,5 Proc). STRECKER.

Getrocknet.			STRECKER.
$C^{40}N^2X^2H^{22}O^{10}$	462	85,78	
BaO	76,5	14,22	14,1
$C^{40}N^2X^2H^{22}O^{10}$,BaO	538,5	100,00	

Kakotelin-Bleioxyd. — Aus mit Bleizuckerlösung vermischtem salpetersauren Kakotelin fällt Ammoniak gelbe Flocken, die nach dem Trocknen bei 100° 57,6 Proc. Bleioxyd, also etwa 6 At. auf 1 At. Kakotelin halten. STRECKER.

Kakotelin-Silberoxyd. — Wird wie die Bleioxyd-Verbindung unter Anwendung von Silbersalpeter als gelber Niederschlag erhalten, welcher 21,6 Proc. Silber, also etwa 1 At. auf 1 At. Kakotelin hält. STRECKER.

Kakotelin löst sich nach LAURENT wenig in *Weingeist*, nach GERHARDT vor dem Trocknen leicht, nach dem Trocknen kaum in kochendem Weingeist und *Aether*.

Stammkern $C^{40}H^{28}$; *Sauerstoffkern* $C^{40}H^{24}O^{2}$.

Urson.

$$C^{40}H^{34}O^{4} = C^{40}H^{34}O^{2},O^{2}.$$

H. TROMMSDORFF. *N. Br. Arch.* 80, 273; *Chem. Centr.* 1855, 115.
HLASIWETZ. *Wien. Acad. Ber.* 16, 293; *N. Br. Arch.* 85, 15; *J. pr. Chem.* 66, 123.

Vorkommen. In den Blättern von *Arbutus Uva ursi.* TROMMSDORFF.

Darstellung. Man erschöpft grobgepulverte Blätter mit Aether, wäscht den im Auszuge entstehenden krystallischen Absatz mit Aether und krystallisirt aus Weingeist um. — Bleibt bei Bereitung des Arbutin's (VII, 848) in dem in Wasser unlöslichen Antheil des weingeistigen Extracts und kann durch Waschen mit Aether und Auskochen des Ungelösten mit Weingeist erhalten werden. Im letzteren Falle durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Weingeist mit Hülfe von Thierkohle zu reinigen. TROMMSDORFF.

Eigenschaften. Farblose, seidenglänzende Nadeln, TROMMSDORFF, die bei 198° bis 200° schmelzen und krystallisch (falls sie über den Schmelzpunct erhitzt wurden amorph, rissig) erstarren. HLASIWETZ. Kocht bei höherer Temperatur und sublimirt anscheinend unverändert. TROMMSDORFF.

	Bei 100°.		HLASIWETZ. Mittel.
40 C	240	78,43	78,40
34 H	34	11,11	11,17
4 O	32	10,46	10,43
$C^{40}H^{34}O^{4}$	306	100,00	100,00

Nach HLASIWETZ $C^{20}H^{17}O^{2}$ und dem Hartin verwandt.

Verbrennt mit gelber russender Flamme, ohne Kohle zu lassen. — Löst sich in kaltem *Vitriolöl* theilweis mit Orangefarbe, verkohlt beim Erhitzen damit und entwickelt schweflige Säure. — Entwickelt mit *rauchender Salpetersäure* wenig Salpetergas und bildet gelbe, durch Wasser fällbare Lösung. TROMMSDORFF.

Löst sich nicht in *Wasser*, verdünnten *Säuren* und *Alkalien*, schwierig in *Weingeist* und *Aether*. TROMMSDORFF.

weingeistiges salpetersaures Silberoxyd in weingeistiger Sylvinsäure auf Zusatz von Ammoniak erzeugte Niederschlag hält 26,01 Proc. Silber (1 At. = 26,4 Proc. Ag.), ROSE, das Silbersalz der nach 1 erhaltenen Sylvinsäure 25,88 Proc. MALY.

Sylvinsäure löst sich in *Essigsäure*. Sie löst sich sehr wenig in kaltem *Weingeist* von 65 Proc., in etwa 3 Th. kochendem, beim Erkalten krystallisirend, so dass etwa $^1/_{25}$ gelöst bleibt; sie löst sich in etwa 3 Th. kaltem, 1 Th. kochendem absoluten Weingeist oder Aether, durch gleichviel Wasser aus der Lösung in absolutem Weingeist als halbdurchsichtiges Oel fällbar, welches durch mehr Wasser oder an der Luft krystallisch erhärtet. UNVERDORBEN. Sylvinsäure löst sich in 10 Th. kaltem, $^4/_5$ Th. kochendem Weingeist von 92 Proc., also reichlicher als Pimarsäure. SIEVERT. — Sie löst sich in *Essigvinester*, *Steinöl* und *Terpenthinöl*, ohne herauszukrystallisiren. UNVERDORBEN.

Pimarsäure.

$$C^{40}H^{30}O^4 = C^{40}H^{30},O^4.$$

LAURENT. *Ann. Chim. Phys.* 72, 384; *Ann. Pharm.* 34, 272. — *N. Ann. Chim. Phys.* 22, 459; *Compt. rend.* 21, 858; *J. pr. Chem.* 45, 61.
SIEVERT. *Zeitschr. für die gesammt. Naturwissensch.* 14, 311.

Findet sich in dem von *Pinus maritima* ausfliessenden Terpenthin, welcher an der Luft zu *Galipot* erhärtet, auch im Colophonium von Bordeaux. Vergl. VII, 1738 und Abietsäure.

Darstellung. Man befreit das Galipot, welches mit Terpenthin vermischt im Handel vorkommt, von letzterem, zerkleinert und zerrührt es mit einem Gemisch von 1 Th. Aether und 6 Th. Weingeist, welches man nach kurzem Stehen abgiesst. Der ungelöste Theil, noch zwei Mal in derselben Weise behandelt, dann in kochendem Weingeist gelöst, scheidet bei mehrtägigem Stehen der Lösung Krystallkrusten ab, die man zeitig herausnimmt und durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist reinigt. LAURENT. Oder man wäscht zerkleinertes Bordeaux-Colophonium mit kaltem Weingeist, löst den Rückstand in kochendem und lässt krystallisiren. LAURENT.

Eigenschaften. Weisse, warzige Krystallkrusten, aus mikroskopischen rectangulären, bisweilen 6-seitigen Säulen bestehend. LAURENT. Feine Blättchen, denen eine quadratische, häufig an den Kanten abgestumpfte oder zugespitzte Säule zu Grunde liegt. SIEVERT. Schmilzt gegen 125° und erstarrt erst bei 68° zur wasserhellen, zuweilen zur körnig-krystallischen Masse, dabei verliert die im Vacuum getrocknete Säure nur $^4/_{10}$ Proc. Wasser. LAURENT. Sintert bei 120 bis 135° zusammen, bei 158° ist alles zur klaren Flüssigkeit geschmolzen, aus welcher bei 120° unveränderte Säure sublimirt. Im Haarröhrchen schmilzt die krystallisirte wie die ein Mal geschmolzene Säure bei 155°. SIEVERT. Spec. Gew. = 1,1047 bei 18°. Linksdrehend, schwächer als Sylvinsäure. SIEVERT.

			LAURENT.	SIEVERT.
40 C	240	79,47	78,18	79,02
30 H	30	9,94	9,74	9,87
4 O	32	10,59	12,08	11,11
$C^{40}H^{30}O^4$	302	100,00	100,00	100,00

Isomer mit Sylvinsäure. — MALY ist geneigt die Pimarsäure für Abietsäure, $C^{88}H^{64}O^{10}$, zu halten, welcher Ansicht ich beistimme. KR.

Amorphe Pimarsäure. — Krystallisirte Pimarsäure wird beim Aufbewahren amorph. Weisse Krystallkrusten von Pimarsäure hatten nach 3-monatlichem Stehen ihre Durchsichtigkeit verloren und waren gelb und zerreiblich geworden. Nunmehr in kochendem Weingeist gelöst, lieferten sie beim Erkalten und Verdunsten gelblichen amorphen Syrup ohne Krystalle. Die so veränderte Säure löst sich in ihrem Gewicht Weingeist, ohne dass die Lösung krystallisch erstarrt, sie wird aus der weingeistigen Lösung durch Wasser als weiche Masse gefällt, aber zeigt noch die Zusammensetzung der krystallisirten Pimarsäure (78,45 C, 9,63 H, 11,92 O). Diese Umwandlung tritt nicht ein bei geschmolzener und nicht bei in Weingeist gelöster Pimarsäure. LAURENT. Später hält LAURENT die amorphe Pimarsäure für einerlei mit Pininsäure (S. unten).

Zersetzungen. 1. Die Säure färbt sich bei längerem *Schmelzen* gelbbraun. Wird sie zu 10 Gramm im Vacuum *destillirt*, so gehen anfangs Spuren Wasser, dann eine im Halse der Retorte meist erstarrende Flüssigkeit über, LAURENT's Pyromarsäure (VII, 1745), während der Inhalt der Retorte bis gegen Ende durchsichtig gelb und endlich nur eine Spur Kohle zurückbleibt. Beim Destilliren grosser Mengen Säure in lufthaltigen Gefässen wird ausserdem *Pimaron* erhalten. LAURENT.

Verseift man das zähe Destillat mit Kalilauge, wobei das Pimaron durch Vermittlung der Pyromarsäure in die Seife übergeht, trocknet, pulvert die Seife und schüttelt sie mit Aether, so nimmt dieser das Pimaron auf, zugleich mit etwas Kalisalz, welches man durch Wasser entzieht. Das zurückbleibende Pimaron wird mit wässrigem Kali, dann mit Wasser gewaschen, endlich im Vacuum getrocknet. So ist es gelblich, fettem Oele gleichend, in Weingeist und Aether löslich. Es erhärtet an der Luft fast vollständig. Hält 84,20 Proc. C, 10,32 H, 5,48 O = $C^{40}H^{28}O^{2}$ (Rechn. = 84,5 C, 9,85 H). LAURENT.

2. Durch kochende *Salpetersäure* wird aus Pimarsäure Nitromarsäure erzeugt. LAURENT. — 3. Trägt man die gepulverte Säure allmählich in *Vitriolöl*, so wird eine braunrothe Lösung erhalten, welche nach 24 Stunden in Wasser gegossen, röthlich graue Flocken abscheidet. Dieselben werden durch Waschen fast farblos, aus Weingeist nicht in Krystallen erhalten, auch liefern sie bei der trocknen Destillation keine Pyromarsäure und halten bei 100° 76,69 Proc. C, 9,68 H, 13,69 O. LAURENT.

Verbindungen. Die Säure löst sich nicht in *Wasser*. — Sie bildet mit Ammoniak und den Alkalien lösliche Salze. Ihre weingeistige Lösung fällt die weingeistigen Lösungen von salzsaurem Baryt (!), Strontian, Kalk und salzsaurer Magnesia nicht, auf Zusatz von Ammoniak entsteht ein reichlicher weisser Niederschlag in der Kalklösung, während die übrigen Lösungen weniger Niederschlag oder erst beim Erkalten, die Barytlösung keinen Niederschlag absetzt. Kochend mit den weingeistigen Lösungen von essigsaurem Bleioxyd, Kupferoxyd oder Silberoxyd vermischt, scheidet die weingeistige Säure erst nach einiger Zeit amorphe Salze ab. LAURENT.

Bleisalz. — Die Säure verliert beim Erhitzen mit Bleiglätte (wenn man mit Aether anfeuchtete und auf 140° erhitzte) 2,8 bis 3,4 Proc. Wasser (1 At. = 2,98 Proc. HO). — Das durch Fällen von kochendem weingeistigen Bleizucker mit der weingeistigen Säure erhaltene Bleisalz hält nach dem Trocknen im Vacuum 26,5 Proc. Bleioxyd ($C^{40}H^{29}PbO^{4}$ = 27,65 Proc. PbO). — Dieses weisse Bleisalz schmilzt beim Erhitzen zum Harz, welches beim Erkalten zur gelben durchscheinenden Masse erstarrt, bei der trocknen Destillation Wasser und ein dickflüssiges, in Kalilauge lösliches Oel liefert, Kohle und Blei lässt. LAURENT.

Pimarsäure löst sich in 10 Th. *Weingeist* bei 18°, in ihrem Gewicht kochenden Weingeists, aus der Lösung fällt Wasser Flocken, welche nicht zusammenkleben. LAURENT. Die Säure löst sich in 13 Th. Weingeist von 92 Proc. *Richter*, in 2 Th. kochendem. SIEVERT. Geschmolzene Pimarsäure löst sich rasch beim Zerreiben mit ihrem Gewicht kalten Weingeists, doch erstarrt die

Lösung fast sogleich durch Ausscheidung von Krystallen; ist sie nach dem Schmelzen wieder krystallisch geworden, so gebraucht sie ebensoviel Weingeist wie die krystallisirte Säure zur Lösung. Laurent. Auch nach langem Stehen der weingeistigen Lösung werden noch Krystalle erhalten. Sievert.

Laurent's *Pyromarsäure.* — Sie wird durch trockne Destillation von Pimarsäure erhalten. Zerreibt man das colophoniumartige Destillat mit seinem doppelten Gewicht Weingeist, so trübt sich die anfangs entstehende Lösung bald durch Ausscheidung von Pyromarsäurekrystallen, welche man durch Waschen und Umkrystallisiren reinigt. — Dreieckige Tafeln von 125° Schmelzpunct, ohne Zersetzung destillirbar. Hält 78,27 C, 9,90 H, also dieselben Mengen wie Pimarsäure, von welcher sie sich dadurch unterscheidet, dass sie in kochender verdünnter weingeistiger Lösung mit Bleizucker zusammengebracht zu Anfang keinen Niederschlag und erst nach einiger Zeit lange Nadeln des Bleisalzes (mit 26,52 Proc. PbO bei 100°) erzeugt. Die Säure löst sich in 8 bis 10 Th. Weingeist, sehr leicht in Aether. Diese Säure, welche Laurent dann auch im Pariser Colophonium fand, hält er später für einerlei mit Sylvinsäure. Dagegen scheint Sievert, welcher Pimarsäure unverändert sublimirbar (auch destillirbar? Kr.) fand, die Pyromarsäure für Pimarsäure, verschieden von Sylvinsäure zu halten.

Nitromarsäure.

$$C^{40}N^2H^{26}O^{16} = C^{40}X^2H^{26}O^2,O^6.$$

Laurent. *Ann. Chim. Phys.* 72, 397; *Ann. Pharm.* 34, 282. — *N. Ann. Chim. Phys.* 22, 461; *J. pr. Chem.* 45, 61.

Azomarsäure. Acide azomarique.

Darstellung. Man kocht Pimarsäure mit viel überschüssiger Salpetersäure, bis sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine gelbe, zerreibliche Harzmasse erzeugt hat, kocht diese wiederholt mit Wasser aus, pulvert und trocknet langsam, zuletzt bei 100°. Oder man löst noch in Weingeist und fällt mit Wasser.

Gelbes amorphes Harz. Röthet in weingeistiger Lösung Lackmus.

			Laurent. Früher.	Laurent. Später.
40 C	240	56,87	56,72	57,0
2 N	28	6,60	7,20	7,1
26 H	26	6,15	5,60	5,9
16 O	128	30,38	30,48	30,0
$C^{40}X^2H^{26}O^8$	422	100,00	100,00	100,0

Zersetzt sich beim Schmelzen und lässt voluminöse Kohle; auch bei raschem Erhitzen zeigt sich kein Erglühen oder Verpuffen. — Brennt wie Harz. — Liefert bei der trocknen Destillation sehr wenig Oel.

Löst sich nicht in *Wasser*. — Löst sich in *Vitriolöl*, durch Wasser fällbar.

Die *Salze* sind rothgelb, die der Alkalien in Wasser löslich, das Barytsalz ist unlöslich. — Das sehr leicht lösliche Ammoniaksalz trocknet zu rothgelben durchsichtigen Massen aus.

Die weingeistige Säure fällt weingeistigen *Bleizucker* und weingeistigen *Silbersalpeter* gelblich. Das Bleisalz verpufft beim Erhitzen schwach, hält 32,8 bis 33,4 Proc. Blei und löst sich wenig in Weingeist (Rechn. für $C^{40}X^2H^{24}Pb^2O^8$ = 33,12 Proc. Pb).

Die Säure löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Copaivasäure.

$$C^{40}H^{30}O^4 = C^{40}H^{30},O^4.$$

Schweitzer. *Pogg.* 17, 488; 21, 172.
H. Rose. *Pogg.* 33, 35; 53, 372.
Hess. *Pogg.* 46, 324; *Ann. Pharm.* 29, 140.

Copahuvinsäure. Findet sich neben Copaivaöl (VII, 275) im Copaivabalsam. S. unten.

Man vermischt 9 Th. Copaivabalsam mit 2 oder mehr Th. Ammoniakwasser von 0,95 spec. Gew. und stellt in verschlossenen Gefässen in die Kälte, wo sich bei 10° erst nach Wochen, bei — 12°5 in einem Tage weisse glänzende Nadeln bilden. Man bringt das erstarrte Gemisch auf ein Tuch, schüttelt die rückbleibenden Krystalle mit wenig Aether, welcher den Balsam auflöst und die Krystalle wenig verändert, presst und lässt aus absolutem Weingeist krystallisiren, wobei sie ammoniakfrei anschiessen. Schweitzer.

Eigenschaften. 4 bis 6 Linien lange durchsichtige oder durchscheinende farblose Krystalle. Schweitzer. Nach G. Rose rhombische Säulen ohne Spaltbarkeit, Winkel der stumpferen Seitenkanten = 90°46', die schärferen Seitenkanten öfters abgestumpft; auf die stumpferen sind zwei Schärfungsflächen gesetzt, die mit einander 126°50' machen. Schmeckt bitter, gleich dem Balsam, riecht schwach. Schwerer als Wasser. Reagirt sauer. Schweitzer. H. Rose.

			Rose. Früher.	Rose. Später.	Hess.
40 C	240	79,48	78,17	79,29	78,02
30 H	30	9,93	10,15	10,31	10,01
4 O	32	10,59	11,68	10,40	11,97
$C^{40}H^{30}O^4$	302	100,00	100,00	100,00	100,00

Isomer mit Sylvinsäure und Pimarsäure.

Löst sich in *Vitriolöl* mit rothbrauner Farbe und verkohlt beim Erhitzen. — Löst sich in heisser conc. *Salpetersäure* und wird durch Wasser in weissen Flocken gefällt. Schweitzer.

Löst sich nicht in *Wasser.* — Die weingeistige Lösung wird durch *Ammoniakwasser* nicht gefällt, auch löst sich durch Wasser aus der weingeistigen Lösung gefällte Säure in Ammoniak. — Weingeistiges *Kali* oder conc. wässriges fällen die weingeistige Säure nicht, verdünnte Kalilauge scheidet das Kalisalz aus.

Copaivasaurer Kalk. — Man vermischt weingeistige Copaivasäure mit überschüssigem salzsauren Kalk, versetzt mit Ammoniak und sammelt den entstehenden Niederschlag bei Luftabschluss. Rose.

			Rose.
$C^{40}H^{29}O^3$	293	91,28	
CaO	28	8,72	8,32
$C^{40}H^{29}CaO^4$	321	100,00	

Copaivasaures Bleioxyd. — Die Säure entwickelt beim Erhitzen mit Bleioxyd Wasser. SCHWEITZER. Weingeistiger Bleizucker fällt aus der weingeistigen Säure starken, wenig krystallischen Niederschlag. Leicht schmelzbar. ROSE.

			ROSE.
$C^{40}H^{29}O^{3}$	293	72,34	
PbO	112	27,66	27,53
$C^{40}H^{29}PbO^{4}$	405	100,00	

Copaivasaures Silberoxyd. — Aus weingeistiger Copaivasäure fällt weingeistiger Silbersalpeter erst nach Zusatz von Ammoniak krystallischen Niederschlag. — Bräunt sich am Licht. Leicht schmelzbar, löst sich in wässrigem Ammoniak, schwierig in Weingeist. H. ROSE.

			ROSE.
40 C	240	58,68	57,75
29 H	29	7,09	7,55
3 O	24	5,87	
AgO	116	28,36	27,41 bis 28,25
$C^{40}H^{29}AgO^{4}$	409	100,00	

Copaivasäure löst sich leicht in absolutem *Weingeist*, weniger in wässrigem und in *Aether*. Sie löst sich in flüchtigen und in fetten *Oelen*. SCHWEITZER.

Copaivabalsam. — Von *Copaifera*-Arten. 1. *Brasilianischer Balsam*, flüchtiges Oel (VII, 275) und Copaivasäure haltend. — Blassgelb, durchsichtig, anfangs flüssig wie dickes Oel, dann wie Honig. Spec. Gew. 0,95 SCHÖNBERG, 0,966 STOLTZE, 0,9925 BRANDES u. REICHE, 0,997 MARTIUS, 0,916 bis 0,986. PROCTER. Riecht eigenthümlich balsamisch, schmeckt brennend und bitter. Röthet mit Weingeist vermischt Lackmus. MARTIUS. Meist linksdrehend in wechselnder Stärke. BUIGNET. Liefert beim Destilliren mit Wasser flüchtiges Oel. Das zurückbleibende Harz ist bei frischem Balsam erst nach 20- bis 24-stündigem Kochen, bei altem schon nach 8- bis 10-stündigem spröde. SCHWEITZER. Aus der Lösung des Harzes in warmem Weingeist von 75 Proc. scheidet sich beim Erkalten braunes schmieriges Weichharz, welches mit Ammoniak und Kalilauge milchig trübe Lösungen giebt, sich in Aether und Weingeist (in solchem von 75 Proc. nur in der Wärme), auch in flüchtigen und fetten Oelen löst. Es bleibt sprödes hellgelbes Hartharz (= Copaivasäure) gelöst. Diese Zerlegung ist auch durch starkes Steinöl, welches das Hartharz löst, das Weichharz zurücklässt, auszuführen. GERBER. STOLTZE.

Nach langjährigem Stehen von Copaivabalsam fand sich der Boden der Flasche mit einer durchsichtigen Harzschicht und mit 6-seitigen Tafeln und Säulen bedeckt. PELLETIER (*J. Pharm.* 6, 315). — Für sich auf 125° erhitzt entwickelt der Balsam nur Spuren Oel und Wasser, fängt bei 262° unter Gasbildung an zu sieden und Oel zu entwickeln; bei 287° geht anfangs farbloses, dann gelb und dunkelbraun gefärbtes Oel über, während Gase entwickelt werden und Kohle bleibt. SCHÖNBERG (*A. Gehl.* 6, 493). — Der Balsam löst Phosphor leicht, in der Hitze auch Schwefel. GERBER.

Liefert mit wenig wässrigem Ammoniak von 0,95 bis 0,96 spec. Gew. ein trübes Gemisch, mit 1/8 Ammoniak ein völlig klares, welches bei mehr als 1/4 Ammoniak wieder trübe wird und allmählich die Balsamseife abscheidet, während sich darüber das überschüssige Ammoniakwasser mit Spuren von Balsam befindet. Dabei erwärmt sich der Balsam um etwa 15°, hält er fettes Oel, oder mehr als 1/8 Ricinusöl beigemengt, so klärt er sich nicht mit 1/4 Ammoniak bei 15°. Das klare Gemisch aus Balsam und 1/4 Ammoniak lässt sich

mit wenig Wasser ohne Trübung mischen, bei mehr als gleichviel Wasser wird es milchig. STOLTZE. PLANCHE. SCHWEITZER. — Der Balsam trübt sich beim Zutröpfeln von 1/8 Kalihydrat haltender Lauge, klärt sich bei 1/8 Lauge unter Temperaturerhöhung ganz und trübt sich bei Zusatz von mehr Lauge wieder, worauf sich in der Ruhe 2 Schichten bilden. Die Copaivaseife löst sich in Weingeist von 75 bis 90 Proc. völlig, bei Gegenwart fetter Oele setzt sie in einigen Stunden weisse Flocken ab, STOLTZE, auch trübt sich die Seife des so verfälschten Balsams mit viel weniger Wasser, als die des reinen. MÜLLER (*Br. Arch.* 8, 74). S. auch ANTHON (*Repert.* 52, 331). Schüttelt man die Lösung des Balsams in Weingeist mit Natronlauge, entfernt das in der Ruhe aufsteigende Oel (VII, 275), verdunstet die unterstehende seifenartige Flüssigkeit zum Honig, befreit diesen mit Kochsalzlösung von überschüssigem Alkali, wäscht mit wenig Wasser, löst in Weingeist und verdunstet, so bleibt eine gelbe durchsichtige Seife, welche sich in 12 Th. kaltem, 3 Th. kochendem Wasser löst. ADER (*J. Pharm.* 15, 95). — 100 Th. Balsam lösen 3,1 Th. Magnesia alba. BRANDES u. GRUNER (*Br. Arch.* 23, 277). 8 Th. Balsam erhärten mit 1 Th. gebrannter Magnesia zur formbaren Masse. MIALHE. Die Verbindung löst sich in Aether und Weingeist. GERBER. Mit 1/16 Kalkhydrat erhärtet der Balsam rascher als mit Magnesia. THIERRY (*N. J. Pharm.* 1, 310). Zum Erstarren ist Wasser nöthig, entweder im Balsam, im Kalk oder in der Magnesia; wasserfreier Balsam bleibt mit 1/12 Aetzkalk vermischt längere Zeit unverändert, aber erhärtet auf Zusatz von 1/36 Wasser nach einigen Stunden. Eine gleichartige feste Masse entsteht nur dann, wenn man das Wasser zum Balsam, oder zu dem Gemenge von Kalk und Balsam setzt, Schütteln des Balsams mit Kalkhydrat liefert eine körnige krystallische Masse, auf welcher das flüchtige Oel schwimmt. ROUSSIN (*N. J. Pharm.* (4) 1, 321).

Der Balsam mischt sich mit absolutem Weingeist, löst sich reichlich in 90-procentigem, aber nur zu 1/10 bis 1/9 in Weingeist von 75 Proc. GERBER. Mit flüchtigen und fetten Oelen mischt er sich in jeder Menge, dieses Gemisch lässt sich mit 2 Th. 90-procentigen Weingeists oder mit absolutem Weingeist, Aether oder Essigvinester ohne Trübung mischen, erst bei mehr (etwa 8 Th.) Weingeist oder Aether scheidet sich das fette Oel zum Theil aus. STOLTZE (*Berl. Jahrb.* 27, 2, 179). S. über Copaivabalsam ferner MARTIUS (*Repert.* 26, 306), GERBER (*Br. Arch.* 30, 147; 37, 36), BRANDES (*Br. Arch.* 36, 351), OBERDÖRFFER (*N. Br. Arch.* 45, 172), STÖCKHARDT (*N. Br. Arch.* 72, 14), GUIBOURT (*N. J. Pharm.* 23, 321), PROCTER (*Pharm. J. Trans.* 10, 603; *Pharm. Centr.* 1851, 590). — LOWE's Angaben (*Pharm. J. Trans.* 14, 65; *Pharm. Centr.* 1854, 653) scheinen sich auf Gurgunbalsam zu beziehen.

2. *Dünnflüssiger Copaivabalsam.* — Dünnflüssiger und heller gelb als 1; spec. Gew. = 0,94. Bleibt beim Vermischen mit Kalilauge oder Ammoniakwasser trübe, bildet keine Seife und trennt sich nach einigem Stehen als besondere Schicht. Bildet mit Weingeist milchige Lösung. — Hält 82 Proc. Paracopaivaöl (VII, 277) und 18 Proc. neutrale Harze. POSSELT.

Wird der beim Destilliren des Balsams mit Wasser bleibende Rückstand bis zur Entfernung alles flüchtigen Oels mit Wasser gekocht, so bleibt ein hellbraunes zerreibliches Harz, aus welchem Weingeist einen Theil aufnimmt, einen anderen, auch in heissem absoluten Weingeist fast unlöslichen zurücklassend. — a. Das *lösliche Harz* ist hellgelb, zerreiblich, in der Wärme weich; durch Erhitzen färbt es sich dunkler, wird zähe und zersetzt sich. Neutral. Löst sich nicht in Ammoniakwasser und Kalilauge, fällt essigsaures Kupferoxyd nicht. Scheidet sich aus der Lösung in schwachem kochenden Weingeist beim Erkalten in weissen Flocken, aus starkem Weingeist erst beim Verdunsten in Tröpfchen. Löst sich in Aether und Steinöl. Hält im Mittel 60,62 Proc. C, 8,37 H, 31,61 O. — b. Das *unlösliche Harz*, durch Auskochen mit absolutem Weingeist, wobei sich seine Menge vermindert, und durch Auflösen in Aether gereinigt, ist hellgelb, schwer schmelzbar, unlöslich in Ammoniakwasser und Kalilauge, auch unlöslich in schwachem Weingeist. Es scheidet sich aus der

Lösung in viel kochendem absoluten Weingeist beim Erkalten meist aus und löst sich leicht in Aether und Steinöl. Hält im Mittel 81,94 Proc. C, 10,52 H und 7,54 O. POSSELT (*Ann. Pharm.* 69, 71).

Harz des Copaivabalsams von Para. — Setzte sich aus einem 1839 eingeführten Balsam beim Stehen als weisser krystallischer Bodensatz ab und wurde durch Pressen zwischen Fliesspapier, Auflösen in Weingeist und freiwilliges Verdunsten gereinigt. — Rhombische Säulen, deren spitze Ecken abgestumpft sind, zum stark electrischen Pulver zerreiblich. Schmilzt gegen 120°. Röthet in weingeistiger Lösung schwach Lackmus.

Die Krystalle halten im Mittel 74,83 C, 8,83 H, 16,34 O, der Formel $C^{40}H^{28}O^{6}$(75,95 C, 8,86 H) entsprechend; aber verdunstet man die aetherweingeistige Lösung des unreinen, nicht des reinen Harzes schnell unter stetem Umrühren, so wird ein weisses amorphes Pulver erhalten, das schon in kochendem Wasser erweicht, fast durchsichtig wird und im Mittel 71,15 Proc. C, 9,04 H, 19,81 O hält, also ein Hydrat des Harzes = $C^{40}H^{28}O^{6},2HO$ (Rechn. 71,85 C, 9,00 H).

Das Harz wird durch kalte conc., oder durch warme verdünnte Salpetersäure zerlegt unter Bildung von Kohlensäure, Salpetergas und 2 festen Producten, nämlich einer stickstofffreien, in Wasser und Weingeist löslichen Säure, deren Bleiverbindung etwa = $C^{30}H^{18}O^{14},4PbO$; und einer stickstoffhaltigen sehr bittern amorphen Substanz, deren Bleiverbindung etwa = $C^{30}H^{18}O^{13},3PbO$. — Beim Verdunsten mit Salpetersäure wird ein schwarzes Pech, Humussäure haltend, gebildet.

Das Harz bildet mit Kali und Natron in Wasser lösliche Seifen. Es bleibt beim Verdunsten seiner Lösung in Ammoniakwasser unverändert zurück. — Aus der weingeistigen mit etwas Ammoniak versetzten Lösung fällt weingeistiger Bleizucker weissen Niederschlag, der mit wenig Weingeist gewaschen, stark gepresst, dann noch mit wenig Wasser gewaschen, im Mittel nachstehende Zusammensetzung zeigt, während Waschen mit viel Wasser oder Weingeist den Bleigehalt verändert. — Das Silbersalz wird in entsprechender Weise erhalten.

	Bleisalz.		FEHLING.
40 C	240	57,28	56,23
27 H	27	6,44	6,43
5 O	40	9,55	11,03
PbO	112	26,73	26,31
$C^{40}H^{27}PbO^{6}$	419	100,00	100,00

	Silbersalz.		FEHLING.
40 C	240	56,74	56,27
27 H	27	6,39	6,43
5 O	40	9,46	10,47
AgO	116	27,41	26,83
$C^{40}H^{27}AgO^{6}$	423	100,00	100,00

Das Harz löst sich in Weingeist, noch leichter in Aether. FEHLING (*Ann. Pharm.* 40, 110).

Sauerstoffkern $C^{40}H^{22}O^{8}$.

Mangostin.

$$C^{40}H^{22}O^{10} = C^{40}H^{22}O^{8},O^{2}.$$

W. SCHMID. *Ann. Pharm.* 93, 83; Ausz. *Pharm. Centr.* 1855, 182; *J. pr. Chem.* 64, 254; *Chem. Soc. Qu. J.* 8, 190; *Lieb. Kopp* 1855, 726.

In den Fruchtschalen der *Garcinia Mangostana* (VIII, 35).

Darstellung. Man kocht die mit heissem Wasser erschöpften Schalen mit Weingeist aus, verdunstet die Tinctur, bis sich amorphe gelbe Massen von Harz und Mangostin ausscheiden, löst diese in Weingeist und versetzt die zum Kochen erhitzte Lösung so lange mit wenig Wasser, bis sie trübe wird. Beim Erkalten scheidet sich am Boden des Gefässes Harz aus, dann aus der abgegossenen Flüssigkeit bei längerem Stehen Mangostin, welches man zur völligen Reinigung in Weingeist gelöst mit Bleiessig niederschlägt, auswäscht, durch Hydrothion unter Weingeist zerlegt, aus dem weingeistigen Filtrat durch Versetzen mit Wasser und Hinstellen krystallisirt erhält und endlich aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt.

Eigenschaften. Schön goldgelbe, dünne Blättchen, die bei 190° ohne Verlust zur durchsichtigen gelben dicken Flüssigkeit schmelzen und zur spröden amorphen Masse erstarren. Sublimirt über den Schmelzpunct erhitzt theilweis unverändert. Schwerer als Wasser. Geruch- und geschmacklos. Neutral.

	Bei 100°.		SCHMID. Mittel.
40 C	240	70,17	69,67
22 H	22	6,43	6,49
10 O	80	23,40	23,84
$C^{40}H^{22}O^{10}$	342	100,00	100,00

Zersetzungen. *Verbrennt* auf Platin erhitzt ohne Rückstand. — Löst sich in kaltem *Vitriolöl* mit gelbrother Farbe, in heissem unter Verkohlung. — Wird durch warme *Salpetersäure* in Oxalsäure verwandelt. — Reducirt die Oxyde der edlen *Metalle.*

Löst sich nicht in *Wasser*, in *Alkalien* mit gelbbrauner Farbe. Erzeugt mit wässrigem *salzsauren Eisenoxyd* dunkel grünschwarze Färbung, die durch Säuren verschwindet. Wird durch *Bleiessig* gefällt, nicht durch andere Metallsalze.

Mangostin-Bleioxyd. — Man versetzt überschüssiges weingeistiges Mangostin mit weingeistigem Bleizucker und wenig Ammoniak. — Gelber, gallertartiger Niederschlag, nach dem Trocknen bei 100° zum leichten gelbgrünen Pulver zerreiblich. Löst sich nicht in Wasser, aber etwas in Weingeist und unter Zersetzung in Säuren.

Berechnung nach SCHMID.			SCHMID.
80 C	480	38,37	38,67
45 H	45	3,59	3,45
21 O	168	13,46	13,74
5 PbO	560	44,58	44,14
$2C^{40}H^{22}O^{10},5PbO + HO$	1253	100,00	100,00

Hielt bei anscheinend gleicher Darstellungsweise ein anderes Mal 37,65 Proc. Bleioxyd.

Mangostin löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether.*

Harz von Garcinia Mangostana. — Schwitzt in kleiner Menge aus den Bäumen. Schön citronengelbe, erbsengrosse Stücke, ohne Geruch und Geschmack. Leicht zerreiblich. Bildet beim Digeriren mit Schwefelsäure keinen Zucker. Giebt an Weingeist von 90 Proc. 88 Proc. ab, welche beim Verdunsten als klare amorphe Masse zurückbleiben, leicht löslich in Weingeist und Aether, bei 110°, nicht in kochendem Wasser schmelzbar. Dieses gereinigte Harz hält 67,92 Proc. C, 6,81 H, 25,27 O = $C^{36}H^{22}O^{20}$. Es ist durch wässriges Ammoniak in Alpha- und Betaharz zerlegbar.

a. Die tiefgelbe ammoniakalische Lösung lässt auf Zusatz von Salzsäure gelbe Flocken von Alphaharz fallen, welche bei 80° schmelzen und wie das gereinigte Harz 67,71 C, 6,84 H, 25,45 O halten. Fällt man die ammoniakalische Lösung mit Bleizucker, so hält der eigelbe schleimige Niederschlag, welcher durch Essigsäure zerlegbar ist, 63,42 PbO, 24,68 C, 2,50 H und 9,40 O = $C^{36}H^{22}O^{10}$,5PbO.

b. Das in Ammoniakwasser unlösliche Betaharz ist ein blassgelbes lockeres Pulver von 115° Schmelzpunct, nur theilweis in Kalilauge löslich und leicht löslich in Weingeist und Aether. Nach dem Trocknen bei 100° hält es im Mittel 52,92 C, 7,88 H, 39,20 O, der Formel $C^{36}H^{22}O^{10}$ + 10HO entsprechend. Reitler (*Pharm. Viertelj.* 7, 170).

Stammkern $C^{40}H^{32}$.

Dammaryl.

$C^{40}H^{32}$.

Brandes. *Br. Arch.* 30, 1. — Biltz. *N. Tr.* 20, 1, 37.
Dulk. *J. pr. Chem.* 45, 36.

Vielleicht einerlei mit Brandes' *Dammarin*, Biltz' *schwer löslichem Hartharz*. — Von Dulk als sauerstofffrei erkannt und untersucht. — Findet sich im ostindischen und wohl auch im australischen Dammarharz. S. unten.

Man erschöpft Dammarharzpulver mit warmem Weingeist von 82 Proc., welcher die löslichen Harze aufnimmt, behandelt den Rest mit Aether, engt die ätherische Lösung ein und wirft den ätherhaltigen Rückstand auf einige Secunden in kochendes Wasser, worauf man ihn sammelt und möglichst schnell im Vacuum trocknet. Dulk.

Eigenschaften. Weisses stark glänzendes amorphes Pulver, der Magnesia ähnlich, nicht electrisch beim Reiben. Erweicht bei 145°, schmilzt bei 190° zum klaren gelben Oel. Dulk.

	Bei 100°.		Dulk. Mittel (7).
40 C	240	88,23	88,28
32 H	32	11,77	11,97
$C^{40}H^{32}$	272	100,00	100,25

Dulk's Formel $C^{45}H^{36}$ ist ebenfalls ein Multiplum von C^5H^4. Isomer mit Guttapercha und Kautschuk.

Zersetzungen. 1. Liefert bei der *trocknen Destillation* brenzliches Oel (und Essigsäure). Biltz. — 2. Schmilzt beim Erhitzen, *brennt* längere Zeit mit Flamme, wird braun und verbrennt ohne Rückstand. Brandes. — 3. Wird durch kalte *Salpetersäure* nicht

merklich angegriffen, durch heisse in ein gelbes saures Harz verwandelt. BRANDES. Conc. heisse Salpetersäure löst es mit röthlicher Farbe, aus der Lösung fällt Wasser ein in Ammoniak und Kali mit braunrother Farbe langsam sich lösendes Harz. BILTZ. — 4. Wird durch kaltes *Vitriolöl* anfangs nicht verändert, dann gelb, beim Erwärmen braunroth gefärbt und theilweis gelöst, so dass Wasser weisse Flocken fällt. BRANDES. BILTZ. — 5. Nimmt beim Kochen mit *chlorsaurem Kali* und *Salzsäure* Chlor auf, so dass es nach 8 Stunden 27, nach 16 Stunden bei 110° 33,38 Proc. Chlor, bei längerer Behandlung kaum mehr (33,73 Proc.) hält. ($C^{40}H^{30}Cl^2$ = 28,3: $C^{40}H^{28}Cl^4$ = 34,6 Proc. Chlor). Letzteres Product entwickelt bei 120° Wasser, dann bei weiterem Erhitzen Salzsäure (chlorige Säure nach DULK) und verliert bei 130° 6—7 Proc. seines Chlorgehalts; erst bei 160° wird es gelb und verbrennt bei 185°. DULK.

Verbindungen. *Mit Wasser?* Dammaryl zeigt sich schon nach kurzer Berührung mit der Luft, mehr noch wenn es Wasserdämpfen von 110° ausgesetzt wurde oder nach dem Aussetzen an warme feuchte Luft sauerstoffhaltig, auch wenn es bei 100° wieder getrocknet wurde. DULK. In diesem Vorgange sieht DULK eine Oxydation oder eine Umwandlung in Dammarylsäure und Dammarylhalbhydrat, doch untersuchte er nicht das Verhalten des erzeugten Products gegen Lösungsmittel. KR.

Mit 1 At. Wasser.			DULK. a.	DULK. b.	DULK. c.	Mit 2 At. Wasser.		
40 C	240	85,41	85,51	83,29	82,4	40 C	240	82,75
33 H	33	11,74	11,77	11,11	11,5	34 H	34	11,72
O	8	2,85	2,72	5,60	6,1	2 O	16	5,53
$C^{40}H^{32}$,HO	281	100,00	100,00	100,00	100,0	$C^{40}H^{32}$,2HO	290	100,00

Dammaryl löst sich nicht merklich in heisser wässriger *Phosphorsäure*, nicht in conc. *Essigsäure*, *Ammoniakwasser*, kochender *Kalilauge*.

Löst sich nicht in kochendem *Weingeist*, DULK; nach BRANDES in 500 Th. kochendem absoluten Weingeist. — Löst sich leicht in kaltem *Aether*, DULK, in *flüchtigen Oelen*, in *fetten Oelen* beim Erwärmen, auch in warmem *Copaivabalsam*. BRANDES. BILTZ.

Anhang zu Dammaryl.

1. Dammarylhalbhydrat.

$$C^{80}H^{65}O = 2(C^{40}H^{32}),HO.$$

BILTZ. *N. Tr.* 20, 1, 52. — DULK. *J. pr. Chem.* 45, 41.

Bleibt nach dem Ausziehen des Dammarharzes mit Weingeist und Aether zurück als graue, teigig fliessende, den Aether fest zurückhaltende Masse, nach dem Trocknen glänzend spröde und leicht zerreiblich. Erweicht sich bei 205°, schmilzt bei 215° braun und klar. — Löst sich nicht in Weingeist, Aether, Essigsäure, Ammoniak

und Kali. Löst sich langsam in heissem Vitriolöl, durch Wasser als weisses Harz fällbar, völlig in heissem Terpenthinöl, noch schneller in Steinöl, wenig in Mandelöl und Baumöl. Biltz. Dulk.

	Bei 180°.		Dulk. Mittel (2).
80 C	480	86,82	86,52
65 H	65	11,75	11,75
O	8	1,43	1,73
$2C^{40}H^{32},HO$	553	100,00	100,00

Nach Dulk $C^{90}H^{78}O$.

2. *In Weingeist lösliche Harze des Dammars.* — Behandelt man gepulvertes Dammar nach einander mit schwachem Weingeist und mit absolutem Weingeist, so lösen sich 2 verschiedene Harze, Dulk's *Dammarylsäurehydrat* und Dulk's *wasserfreie Dammarylsäure*, während Dammaryl und Dammarylhalbhydrat ungelöst bleiben. — a. Das durch schwachen Weingeist ausgezogene Harz, vom anhängenden Weingeist durch Auskochen mit Wasser befreit und getrocknet, ist ein weisses, weiches, sehr electrisches Pulver, bei 56° zum tiefgelben Oel schmelzend, welches auf Wasser schwimmt und aus der Luft bei 45° keinen Sauerstoff aufnimmt. Röthet in weingeistiger Lösung schwach Lackmus. — b. Das hierauf durch absoluten Weingeist ausgezogene Harz ist dem Vorigen ähnlich, aber weisser, stärker Lackmus röthend, von 60° Schmelzpunct. — c. Heisser Weingeist von 65° Proc., den man zum Ausziehen von Dammar anwandte, setzt beim Erkalten c als weisses Pulver ab. Dulk.

Analysen von Dulk, im Mittel bei 50°.

	a.	b.	c.
C	79,45	81,81	80,19
H	10,75	11,10	10,95
O	9,80	7,09	8,86
	100,00	100,00	100,00

a ist Dammarylsäurehydrat = $C^{45}H^{37}O^{4}$, b Dammarylsäure = $C^{45}H^{36}O^{3}$, c ein Gemenge beider. Dulk.

a und b bilden mit Basen die gleichen Salze, welche aber nicht krystallisirt erhalten werden und sehr wechselnden Gehalt an Base zeigen. Das Kalisalz ist braun, löslich in Weingeist und Aether, hält 2,03, auch 4,38 und 6,15 Proc. KO. — a fällt weder neutrales noch ammoniakalisches salpetersaures Silberoxyd; dagegen erzeugt Silbersalpeter mit b in conc. warmer weingeistiger Lösung vermischt weissgelben Niederschlag bei 100° mit 16,38 Proc. AgO, aus dem weingeistigen Waschwasser scheidet sich ein rein gelbes Silbersalz mit 14,64 Proc. AgO. Andere Silbersalze hielten nur 10,73 und 7,86 Proc. AgO. Dulk.

3. Dammarharz.

Lucanus. *Schw.* 56, 60.
Brandes. *Br. Arch.* 30, 1.
Biltz. *N. Tr.* 20, 1, 37. — Giesecke. *N. Br. Arch.* 18, 189.
Thompson. *N. Ann. Chim. Phys.* 9, 499; *Phil. Mag. J.* 23, 81; *Ann. Pharm.* 47, 351.
Schrötter. *Pogg.* 59, 72.
A. Dulk. *J. pr. Chem.* 45, 16.

Findet sich im Handel in verschiedenen Sorten, besonders als ostindisches und als australisches Dammar. S. Guibourt (*Rev. scient.* 16, 177). — Das

ostindische oder *Dammar-Puti* von *Pinus Dammara* Lamb. bildet erbsen- bis faustgrosse Stücke, weissgelb, klar und durchscheinend, auf der Oberfläche zuweilen weiss bestaubt. Leichtbrüchig, mit muschelig glänzendem Bruch. Fast geruch- und geschmacklos, zwischen den Zähnen nicht erweichend. Spec. Gew. 1,04—1,05 BILTZ, 1,06 LUCANUS, 1,097 bis 1,123 BRANDES. Schmilzt bei 73°, DULK, wird bei 100° zähe und kommt bei starker Hitze ins Schmelzen, leichter als Mastix, schwieriger als Colophonium. BILTZ. Wird bei 75° weich, bei 100° dickflüssig, bei 150° klar und dünnflüssig. SCHRÖTTER. — Röthet in Weingeist gelöst Lackmus. LUCANUS. — Das *australische* oder *neuseeländische Dammarharz* von *Dammara australis* bildet faustdicke oder grössere Massen, welche aus einem milchweissen Kern, einer darüber liegenden durchsichtigen Schicht und einer undurchsichtigen Rinde bestehen. Blassbernsteingelb, von muscheligem Bruch, erweicht etwas zwischen den Zähnen. Schmilzt unter heissem Wasser zur zähen Masse. Entwickelt beim Reiben Terpenthingeruch. GUIBOURT.

Analysen von ganzem Dammarharz.

	SCHRÖTTER. Mittel bei 100°.	THOMPSON. a.	THOMPSON. b.	DULK. Mittel bei 50°.
C	81,96	74,45	75,46	82,53
H	11,18	10,28	9,76	11,29
O	6,86	15,27	14,78	6,18
	100,00	100,00	100,00	100,00

THOMPSON's Analyse scheint weniger deshalb abzuweichen, weil Er australisches (die Uebrigen ostindisches) Dammar untersuchte, als weil Er mit Kupferoxyd ohne Sauerstoff verbrannte. Auch war das bei 176° geschmolzene Harz b ohne Zweifel zersetzt.

Liefert bei der *trocknen Destillation* (kein Umbelliferon, SOMMER, kein Hydrothion, BAUDRIMONT,) Essigsäure, flüchtiges Oel, gelbliches Harzsublimat und lässt Kohle. LUCANUS. THOMPSON erhielt bei der trocknen Destillation ein brenzliches Oel, sein *Dammarol* mit 82,22 Proc. C, 11,14 H und 6,64 O ($=C^{40}H^{32}O^{2}$); bei der Destillation mit 6 Th. Kalk wurde ein dickflüssiges Oel von 132° Siedpunct, das *Dammaron* mit 86,22 C, 11,53 H und 2,25 O ($=C^{38}H^{30}O$) erhalten. — *Wasser* entzieht dem Dammar kleine Mengen pflanzensauren und schwefelsauren Kalks. BILTZ. — *Vitriolöl* löst es vollständig mit gelber, purpurrother und bei mehr Dammar schwarzer Farbe, durch Wasser als weissgelbe Masse fällbar, welche etwas schwieriger als Dammar schmilzt, aber noch das gleiche Verhalten gegen Aether und Weingeist zeigt. DULK. — Wird durch *Salpetersäure* gelöst und zersetzt. — Das in kochendem Wasser vertheilte Harz wird bei mehrstündigem Einleiten von *Chlor* zur weissgelben schaumigen Masse mit 26 Proc. Chlor, dann nicht weiter verändert. — Giebt beim Erhitzen mit *Natronkalk* zuletzt auf 320° Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe aus, das aus dem Rückstande durch Salzsäure gesonderte Harz ist schwerer schmelzbar als vorher, unlöslich in Kali und Ammoniak, fast ganz löslich in absolutem Weingeist. Dabei tritt Geruch nach Baldriansäure auf. DULK. — Dammarharz wird auch in der Wärme nicht angegriffen durch *Essigsäure*, *Salzsäure*, *Ammoniakwasser* und *Kalilauge*, doch vermehrt es in letzterer nach LUCANUS sein Gewicht und löst sich nach dem Abgiessen der Lauge theilweis in Wasser.

Hält neben 0,2 Proc. Mineralbestandtheilen und 0,1 Proc. Gummi: a. einen Kohlenwasserstoff = Dammaryl (VII, 1751), b. und c. in Weingeist lösliche Harze = Dammarylsäurehydrat und wasserfreie Dammarylsäure und d. Dammarylhalbhydrat (VII, 1752). Von diesen Bestandtheilen ist d (6 bis 8 Proc. betragend) unlöslich in Aether und absolutem Weingeist, b löst sich bei der ersten Behandlung mit schwachem Weingeist vorzugsweise neben Antheilen von c, welche völlig durch absoluten Weingeist entzogen werden, während ein Gemenge von a und d, durch Aether trennbar, zurückbleibt. Da sich aber Dammaryl an der Luft oxydirt oder wässert (und damit unlöslich wird?), so werden je nach der Art der Behandlung verschiedene Mengen davon erhalten. DULK. —

α. Kalter Aether oder solcher von 30° löst 98 Proc. des gepulverten Harzes auf, d zurücklassend. — β. Kochender absoluter Weingeist nimmt 80 bis 84 Proc. auf. — γ. Behandelt man das gepulverte Harz der Reihe nach mit schwachem Weingeist, so löst dieser 36 Proc. Dammarylsäure; dann mit absolutem, so nimmt derselbe 43 Proc. wasserfreie Dammarylsäure auf und lässt ein Gemenge von 13 Proc. in Aether löslichem Dammaryl und 8 Proc. darin unlöslichem Dammarylhalbhydrat. — δ. Weingeist von 65 oder solcher von 82 Grad lösen die wasserhaltige nebst einem Theil der wasserfreien Säure, kochend angewandt scheiden sie beim Erkalten ein Gemenge beider aus. Dulk.

Lucanus fand Dammar zur Hälfte in absolutem Weingeist, zu 1/5 in kaltem, 1/4 in heissem von 80 Proc. löslich. — Brandes erhielt daraus 83,1 Proc. leicht in Weingeist lösliches, 16,8 Proc. schwer lösliches Harz, Biltz durch Weingeist von 80 Proc. 72,5 Proc leicht lösliches, durch absoluten heissen Weingeist und Aether 22,5 Proc. schwer lösliches und 5 Proc. unlösliches Harz. Thompson schied durch Auskochen mit schwachem Weingeist australisches Dammarharz in zurückbleibendes *Dammaran* und sich lösende *Dammarsäure*, welche aus der weingeistigen Lösung durch Wasser gefällt wird, aus Weingeist in Krystallkörnern anschiesst, Lackmus röthet und bei 100° 72,69 Proc. C, 9,31 H, 18,00 O = $C^{40}H^{31}O^{7}$ hält. Sie löst sich in Ammoniak und bildet ein Silbersalz (aus der ammoniakalischen Lösung durch Silbersalpeter zu fällen) mit 64,78 Proc. C, 9,01 H, 11,61 O und 14,60 AgO. — Das Dammaran ist ein weisses sprödes Harz, bei 100° 75,02 Proc. C, 9,60 H, 15,38 O (= $C^{40}H^{31}O^{6}$) haltend, welches beim Erhitzen auf 150—175° Sauerstoff aufnimmt. Es bildet mit absolutem Weingeist und mit Terpenthinöl farblose Lösungen. Thompson. Diese Analysen und Angaben verdienen anscheinend wenig Vertrauen. Kr.

Dammar löst sich sehr wenig in *Aceton*, Wiederhold, völlig in *flüchtigen* und *fetten Oelen*, Dulk, aber nach Stickel nicht merklich in *Ricinusöl*, auch löst *Terpenthinöl* nach Guibourt das ostindische Dammar nicht vollständig (Gegen Brandes, Lucanus) und lässt vom australischen 80 Proc. ungelöst.

Gutta (Guttapercha).

$C^{40}H^{32}$.

Soubeiran. *N. J. Pharm.* 11, 17; *J. pr. Chem.* 39, 373; *Dingl. polyt. J.* 103, 415; *Ann. Pharm.* 64, 380; *Lieb. Kopp* 1847 u. 1848, 743.
Kent. *Sill. Am. J.* (8) 6, 246; *Lieb. Kopp* 1847 u. 1848, 744.
Adriani. *Lieb. Kopp* 1850, 519; *Pharm. Centr.* 1851, 17; Ausz. aus *Verhandl. over de Gutta Percha en Caoutschouc*, Utrecht 1850. — *Chem. News* 2, 277, 289 u. 318; *Lieb. Kopp* 1860, 496.
D. Maclagan. *N. Ed. Phil. J.* 39, 238.
Arppe. *J. pr. Chem.* 53, 171; *Lieb. Kopp* 1851, 530.
Payen. *Compt. rend.* 35, 109; *J. pr. Chem.* 57, 152; *Lieb. Kopp* 1852, 637. — *Rép. Chim. appliquée* 1, 517; *Lieb. Kopp* 1859, 519.
Baumhauer. *J. pr. Chem.* 78, 277; *Chem. Centr.* 1860, 186; *Lieb. Kopp* 1859, 518.
A. W. Hofmann. *Ann. Pharm.* 115, 297; *Lieb. Kopp* 1859, 517.
Oudemanns. *Scheik. Onderz.* 2. Deel, 3. Stuk, *Onderz.* 291; *Lieb. Kopp* 1859, 517.

Der Kohlenwasserstoff $C^{40}H^{32}$, die reine Gutta, bildet den Hauptbestandtheil des erhärteten Milchsaftes von *Isonandra Gutta*, welcher sich als Guttapercha im Handel findet.

Abscheidung aus der Guttapercha. Man löst durch Behandeln mit Wasser und Salzsäure gereinigte Guttapercha in kochendem Aether, presst die beim Erkalten ausgeschiedene Masse schnell, löst sie in

kochendem Aether und wäscht den wieder niedergefallenen Antheil mit kaltem Aether und Weingeist, wobei er gallertartig wird. Die ausgepresste Masse wird sogleich zum Schmelzen auf 100° erhitzt, wodurch der Oxydation vorgebeugt wird, und getrocknet. BAUMHAUER.

Die folgenden Darstellungsweisen scheinen gleichfalls reine Gutta zu liefern, wenn gleich die untersuchten Producte bereits durch Oxydation verändert waren.

1. Man behandelt zerkleinerte Guttapercha mit kaltem Aether oder mit kochendem absoluten Weingeist, so lange diese Flüssigkeiten noch etwas aufnehmen, der Rückstand ist reine Gutta, das Filtrat setzt Alban ab, während Fluavil gelöst bleibt. PAYEN. — 2. Man behandelt Guttapercha nach einander mit kochendem Wasser, welches Säuren und braunes Extract aufnimmt, mit kochendem Weingeist, welcher farbloses weiches Harz, mit Aether, welcher gelbweisses Harz auszieht, löst den Rest in Terpenthinöl, fällt mit Weingeist und wäscht den Niederschlag mit kochendem Weingeist. SOUBEIRAN. Aehnlich verfahren ADRIANI und GEISELER. — 3. Man löst mit Wasser, Weingeist und Aether behandelte Guttapercha in Chloroform und fällt mit Weingeist. ADRIANI. Da diese Lösung erst bei 40 Th. Chloroform auf 1 Th. Guttapercha leicht filtrirbar, auch die conc. Lösung durch Absitzen nur langsam zu klären ist, so schüttelt sie MASCHKE (*N. Br. Arch.* 89, 31) mit wenig Wasser, welches die Verunreinigungen aufnimmt und zieht nach 14-tägigem Stehen die untere klare Schicht ab. Durch Knochenkohle lässt sich die Lösung entfärben, auch entziehen Weingeist und Aether der in Chloroform gelöst gewesenen und beim Abdestilliren zurückgebliebenen Guttapercha die braune Farbe, wobei sie Alban und Fluavil aufnehmen. MASCHKE.

Eigenschaften. Weisses, feines Pulver, welches unter 100° durchsichtig wird, bei 150° zur zähen Masse schmilzt und sich bei stärkerem Erhitzen zersetzt. BAUMHAUER. Der beim Ausziehen der Guttapercha mit kochendem Weingeist oder mit Aether bleibende Rückstand ist weiss, undurchsichtig, in der Kälte halbdurchscheinend, bei 100°, wobei er zusammensintert, durchscheinend; bei 10 bis 30° weich, zähe und dehnbar, wenig elastisch. Nach Entfernung aller Luftblasen schwerer als Wasser. PAYEN.

			BAUMHAUER.	HOFMANN.	ADRIANI.	MACLAGAN.	SOUBEIRAN.
40 C	240	88,23	88,02	88,12	87,91	86,36	83,47
32 H	32	11,77	11,88	12,49	11,94	12,15	11,47
$C^{40}H^{32}$	272	100,00	99,90	100,61	99,85	98,51	84,94

Isomer mit Dammaryl (VII, 1752) und Kautschuk.

Zersetzungen. 1. Verschluckt, besonders als Pulver, sehr leicht den Sauerstoff der Luft, sowohl in reinem Zustande, wie als Gemengtheil der käuflichen Guttapercha. Dabei wird Ameisensäure erzeugt. BAUMHAUER. — a. Die wie oben dargestellte Gutta als Pulver getrocknet, wobei sie durchsichtig wird, zeigt die Zusammensetzung a. — b. In ähnlicher Weise dargestellte Gutta zeigte sich nach dem Trocknen fast ganz in kaltem Aether löslich (b). — c. Wird durch Auskneten mit Wasser und Waschen mit Salzsäure gereinigte Guttapercha an der Luft oder neben Vitriolöl getrocknet, gepulvert, mit kaltem Weingeist ausgezogen und in Chloroform gelöst, so fällt Weingeist aus dieser Lösung ein feines Pulver, welches mit kaltem Weingeist ausgezogen und im Vacuum getrocknet, die Zusammensetzung c zeigt. Noch-

mals mit Weingeist ausgezogen, giebt es an denselben ein hellbraunes Harz ab, welches durch Umkrystallisiren als fast weisse, etwas krystallische Masse (e) erhalten wird, d bleibt ungelöst. BAUMHAUER.

	a.	b.	c.	d.	e.
C	86,80	83,49	68,81	67,71	83,19
H	11,72	11,25	9,46	9,17	10,34
O	1,48	5,26	21,73	23,12	6,47
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Für b giebt BAUMHAUER die Formel $C^{20}H^{16}O$.

Auf einer solchen Oxydation beruht das Sprödewerden der verarbeiteten Guttapercha, welche dabei ihren Zusammenhang verliert und verändertes Verhalten gegen Aether und Weingeist zeigt. a. Kalter Weingeist entzieht der veränderten Guttapercha braunes Harz, nach dem Trocknen neben Vitriolöl und bei 100°, wobei es schmilzt, zum electrischen Pulver zerreiblich, im Mittel 62,79 Proc. C, 9,29 H und 27,92 O haltend. — b. Dem von a befreiten Rückstande entzieht kochender Weingeist ein ähnliches Harz mit 67,72 Proc. C, 10,09 H und 22,19 O. — c. Der hierbei bleibende Rückstand zeigt die (oben angegebene) Zusammensetzung der reinen Gutta und löst sich in Aether, Chloroform und Benzol. A. W. HOFMANN.

Wird in Schwefelkohlenstoff völlig lösliche, weisse, biegsame Guttapercha in dünnen Blättchen öfters der Feuchtigkeit und dem Trocknen, auch Temperaturveränderungen von 10 bis 50° ausgesetzt, so erhärtet sie zur gelben brüchigen Substanz, welche sich theilweis in Weingeist und Aether löst, theilweis in Schwefelkohlenstoff unlöslich geworden ist. Der vom Weingeist aufgenommene Theil ist dem Fluavil ähnlich, der in Aether lösliche ist körnig, gelb, kaum bei 100° schmelzend; der vom Schwefelkohlenstoff gelöste Theil weich, weiss und dehnbar wie Guttapercha, der ungelöst gebliebene Antheil ist gelb und brüchig, er schwillt in Chloroform, Benzol und Terpenthinöl auf, schrumpft in Ammoniakwasser und in Eisessig zusammen. PAYEN.

Ozon wirkt auf reine Gutta sehr stark. — Sie zersetzt sich beim Erwärmen auf 180°, entwickelt bei 210° Dampfblasen und geräth bei 280° ins Schäumen. BAUMHAUER. Bei der trocknen Destillation werden gasförmige und flüssige Kohlenwasserstoffe erhalten. PAYEN. — *Salpetersäure* erzeugt Blausäure und Ameisensäure. OUDEMANNS. — Färbt sich im *Salzsäuregase* braunschwarz, schmilzt oberflächlich und nimmt Salzsäure auf. Leitet man über durch Wasser und wässrige Salzsäure gereinigte Guttapercha trocknes Salzsäuregas, kocht die braune Masse mit Aether, welcher sie meist löst, so hält der ungelöst gebliebene braune Antheil bei 100° 72,98 Proc. C, 9,05 H, 3,86 Cl und 14,11 O; beim Verdunsten der ätherischen Lösung, Ausziehen des Rückstandes mit kaltem Weingeist, Verdunsten, Wiederlösen in kochendem Weingeist und Erkälten fällt eine braune elastische klebrige Masse nieder mit 83,54 Proc. C, 11,49 H und 5,26 Cl = $C^{100}H^{80},HCl$. BAUMHAUER. — Wird in *Vitriolöl* braun und entwickelt schweflige Säure. PAYEN.

Löst sich nicht in *Weingeist* und kaltem *Aether* (vergl. oben), leicht in *Schwefelkohlenstoff* und *Chloroform*; fast gar nicht in *Benzol* von 0°, besser in solchem von 25°, die bei 30° gesättigte Lösung gesteht beim Erkalten zur halbdurchsichtigen Masse. Löst sich kaum in *Terpenthinöl* von 0°, aber vertheilt sich darin und löst sich beim Erwärmen. PAYEN. S. auch Guttapercha.

Guttapercha des Handels.

Der erstarrte Milchsaft von *Isonandra Gutta*, einer ostindischen Sapotee. Auch *Sapota Muelleri* liefert Guttapercha. Bleekrode. Der anfangs flüssige Saft erstarrt beim Einkochen, Oxley (*N. Ed. phil. J.* 44, 286), oder beim Aufbewahren selbst in Flaschen zur gelben schwammartigen Masse. Baumhauer. Ein solcher Saft, nur durch den Transport etwas verändert, sonst im natürlichen Zustande, lieferte auf Zusatz von 6/10 Weingeist 14,3 Proc. rein weisse Guttapercha, im Weingeist bleibt der Farbstoff gelöst. Bleekrode. — Der Saft wird in dünnen Lagen getrocknet, auch reinigt man die eingeführte Guttapercha durch Raspeln in kaltem Wasser, welches organische Materie und Salze entzieht und die Ausscheidung von Holzstücken und Erdtheilen erleichtert. Sie wird zuletzt in lauem Wasser gewaschen, in auf 110° erhitzten Kesseln getrocknet und zusammengeknetet. Payen.

Getah Malabeoya ist ein der Guttapercha ähnlicher Baumsaft von Palembang stammend. Schmilzt bei 170°, bildet mit kochendem Wasser eine neutrale durch Weingeist fällbare Milch. In Chloroform löslich. Adriani (*Lieb. Kopp* 1850, 522). Ueber *Getah Lahoe* von Ostindien s. beim Wachs.

Guttapercha ist blassgelb, grauweiss oder durch Rindenstücke, welche in den Saft fallen, rothbraun gefärbt. Fast so hart wie Holz, bei 0 bis 25° zähe und biegsam, wird bei 48° teigig, lässt sich bei 45 bis 60° in Blätter, Fäden und Röhren ausziehen, wobei sie faserig, aber nicht so elastisch wie Kautschuk und beim Erkalten wieder hart wird. Erweicht in heissem Wasser und nimmt Formen an, die sie in der Kälte behält. — Wird beim Reiben sehr electrisch. Spec. Gew. 0,9795 Soubeiran, 0,966 bis 0,999 Adriani, 0,979, aber nach Entfernung aller Luft schwerer als Wasser. Payen. Fast geruchlos.

Die Guttapercha des Handels ist ein Gemenge von reiner Gutta, Caseïn, einer Pflanzensäure, einem in Aether und Terpenthinöl und einem in Weingeist öslichen Harz. Soubeiran. Sie hält 5,18 Proc. Asche. Adriani. Sie hält 75 bis 82 Proc. reine Gutta, 16 bis 14 Alban, 6 bis 4 Fluavil, ausserdem wenig Salze, Fett, flüchtiges Oel, Farbstoff und stickstoffhaltigen Pflanzenstoff. Payen.

Nach Arppe (*J. pr. Chem.* 53, 171; *Lieb. Kopp* 1851, 530) hält Guttapercha ausser Spänen, Sand und Aehnlichem, quellsalzsaure Salze und 6 verschiedene Harze, in folg. Weise zu trennen. Man reinigt Guttapercha durch Aufweichen in kochendem Wasser, digerirt sie wiederholt mit Weingeist von 0,81 spec. Gew., verdunstet die Lösung und erhält als Rückstand ein Gemenge von Harzen, welches Aether unter Rücklassung von Alphaharz auflöst. Man verdunstet die ätherische Lösung, kocht den halbflüssigen klebrigen Rückstand mit absolutem Weingeist aus und filtrirt vom Ungelösten ab, welches Deltaharzkalk zu sein scheint. Die weingeistige Lösung lässt beim Verdunsten ein Gemenge von klebrigem Gammaharz mit krystallischem Betaharz, durch kalten absoluten Weingeist, welcher letzteres ungelöst lässt, zu sondern. — Die mit kochendem Weingeist von 0,81 spec. Gew. erschöpfte Guttapercha giebt an solchen von 0,83 spec. Gew. noch Deltaharz ab, es bleibt ein Gemenge von Epsilon- und Etaharz ungelöst, von denen ersteres sich leichter, letzteres schwieriger in Aether löst. — *Alphaharz* ist weiss, schwer schmelzbar, aus Weingeist in undeutlichen Krystallen zu erhalten. — *Betaharz*, $C^{40}H^{62}O^{6}$, bildet lange Nadeln, die bei 125° schmelzen und beim Erkalten zum farblosen Glase erstarren, löslich in Weingeist. — *Gammaharz*, $C^{40}H^{62}O^{8}$, ist hellbraun, klebrig, von 50° Schmelzpunct, es verwandelt sich im Wasser in weisse Flocken, welche sich schwierig in Weingeist lösen. Es wird durch Bleizucker gefällt. — *Deltaharz*, $C^{40}H^{48}O^{8}$, bildet farblose Körner von 175° Schmelzpunct, leichtlöslich in Aether, schwerlöslich in absolutem Weingeist, nicht fällbar durch Bleizucker. — *Epsilonharz*, $C^{40}H^{62}O^{10}$, ist ein weisses Pulver von 55° Schmelzpunct, aus der ätherischen Lösung durch Weingeist fällbar. — *Etaharz*, $C^{40}H^{62}O$, ist weiss, weich, bei 40° fadenziehend, bei 110° braun und nach dem Erkalten ziegelroth. Es löst sich kaum in kaltem Aether, sehr wenig in kochendem Weingeist und

Sauerstoffkern $C^{40}H^{30}O^{6}$.

Arnicin.

$$?C^{40}H^{30}O^{8} = C^{40}H^{30}O^{6},O^{2}.$$

Lebourdais. *N. Ann. Chim. Phys.* 24, 63; *Ann. Pharm.* 67, 251; *J. pr. Chem.* 45, 363.
Walz. *N. Jahrb. Pharm.* 13, 175; 14, 79; *Pharm. Viertelj.* 10, 188; *Lieb. Kopp* 1860, 544. — *N. Jahrb. Pharm.* 15, 329; *N. Br. Arch.* 108, 1; *Pharm. Viertelj.* 11, 1; *Lieb. Kopp* 1861, 752.

Der Bitterstoff der *Arnica montana* (VIII, 66). Aus dieser Pflanze erhielten Pfaff (*Syst. der Mat. med.* 3, 209), Chevallier u. Lassaigne (*Taschenb.* 1821, 91) Harze, Bastick ein amorphes Alkaloïd, Pavesi ein dem Santonin verwandtes Harz. Peretti destillirte aus Arnicablüthen mit Kalilauge eine flüchtige Base, welche O. Hesse (*Ann. Pharm.* 129, 254) als Ammoniak mit Spuren Trimethylamin erkannte. — Arnicin findet sich in den Blüthen reichlicher als in der Wurzel. Walz.

Darstellung. A. *Aus der Wurzel.* Man befreit die Arnicawurzel durch Destillation mit Wasser von flüchtigem Oel, presst und erschöpft den Rückstand mit Weingeist, digerirt die Tinctur mit Bleioxyd, entfernt das gelöste Blei durch Hydrothion, destillirt den Weingeist ab und bringt den Rückstand zur Trockne, worauf man durch Aether das Arnicin auszieht. Die ätherische Lösung giebt an Kalilauge beim Schütteln Harz, Fett und Farbstoff ab, sie wird von der Lauge getrennt, mit Thierkohle behandelt und zur Trockne verdunstet. Man löst den Rückstand in schwachem Weingeist und verdunstet das Filtrat oder fällt es mit Wasser. So geben 13 Pfd. Arnicawurzeln 1 Unze Arnicin. Walz.

B. *Aus Arnicablumen.* 1. Man erschöpft die Blumen mit Aether, destillirt den Aether ab und entzieht dem rückbleibenden Fett das Arnicin mit Weingeist von 0,85 spec. Gew., welcher etwas Fett mitaufnimmt, durch öfteres Lösen in schwachem Weingeist zu beseitigen. Reinigung durch Thierkohle. — 2. Man behandelt die weingeistige Tinctur der Blumen zur Entfernung von Blattgrün mit Thierkohle, verdunstet das Filtrat und zieht den Rückstand mit Aether aus, welcher Fett und Arnicin aufnimmt, nach 1 zu trennen. — 3. Man fällt den wässrigen Absud der Blumen mit Gerbsäure, wäscht den Niederschlag nicht zu lange, trocknet, zerreibt und zieht ihn mit Weingeist aus. Die Lösung wird zur Entfernung der Gerbsäure mit geschlämmter Bleiglätte geschüttelt, filtrirt, mit Hydrothion ausgefällt und vom Weingeist durch Abdestilliren befreit. Dabei scheidet sich zunächst Fett aus, nach dessen Beseitigung man das Arnicin mit Wasser ausfällt. Reinigung durch Waschen mit Wasser, Auflösen in Weingeist, Digeriren mit Thierkohle, Fällen mit Wasser, Lösen in Aether und freiwilliges Verdunsten. Walz.

Lebourdais lässt das conc. wässrige Infusum der Blüthen allmählich durch eine dicke Schicht gereinigter Thierkohle fliessen, welche Farbstoff und Bitterstoff aufnimmt; wäscht die Kohle mit Wasser, trocknet und zieht sie mit heissem Weingeist aus. Das Filtrat lässt beim Verdunsten das Arnicin als neutrale terpenthinartige Masse, sehr wenig in Wasser, nach allen Verhältnissen in Weingeist

löslich. — Versucht man vor dem Behandeln mit Thierkohle mit Bleizucker zu fällen, so fällt das meiste Arnicin mit nieder. LEBOURDAIS.

BASTICK's alkalisches Arnicin wird aus den Blüthen mit schwefelsäurehaltigem Weingeist ausgezogen. Man versetzt die Tinctur mit wenig überschüssigem Kalk, filtrirt, sättigt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt wieder, verdunstet, beseitigt ausgeschiedenes Harz, neutralisirt genau mit kohlensaurem Kali und entfernt den entstehenden Niederschlag. Die abfliessende Flüssigkeit mit viel überschüssigem kohlensaurem Kali und Aether geschüttelt, giebt an diesen das Arnicin ab. Dasselbe ist bitter, alkalisch, löslich in Wasser, Weingeist und Aether, mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen verbindbar, durch Gallustinctur in dichten Flocken fällbar. BASTICK (*Pharm. J. Trans.* 3, 386; *Jahrb. pr. Pharm.* 24, 44; *N. J. Pharm.* 19, 454).

PAVESI (*J. Médic. de Bruxelles* 1859, 61; Ausz. *Pharm. Viertelj.* 9, 290) stellt das Arnicin nach Art des Santonin's (VII, 1175) durch Ausziehen mit Kalk und Weingeist dar. Er erhält ein dunkelgelbes, zähes, ekelhaft-bitteres Harz, nicht in Wasser, aber in Alkalien löslich und durch Säuren fällbar. Es löst sich wenig in Weingeist und Aether.

Eigenschaften. Das Arnicin von WALZ bildet eine goldgelbe, amorphe Masse, frei von Stickstoff.

			WALZ. Bei 100°. Mittel.
40 C	240	71,85	71,78
30 H	30	8,99	9,19
8 O	64	19,16	19,03
$C^{40}H^{30}O^{8}$	334	100,00	100,00

Nahezu dieselben Zahlen erfordert WALZ' frühere Formel $C^{70}H^{54}O^{14}$.

Wird durch Kochen mit *Säuren* unter Ausscheidung dunkler Flocken zerlegt, doch ist Arnicin keine Zuckerverbindung. — Verharzt mit *Salpetersäure* und färbt *Vitriolöl* gelbbraun, ohne sich zu lösen. — Wird weingeistiges Arnicin anhaltend mit *Kalilauge* auf 100° erhitzt und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, so scheiden sich viel Harzflocken aus, während zugleich Oel und saures Wasser, Baldriansäure oder Buttersäure haltend, übergehen. WALZ.

Arnicin löst sich wenig in *Wasser*, es löst sich in wässrigem *Ammoniak* und in *Alkalien*. Seine weingeistige Lösung erzeugt mit *Aetzbaryt* Krystalle, sie fällt Bleiessig weiss, auch Silber-, Quecksilberoxydul- und Platinlösung. — Arnicin löst sich in *Aether*. WALZ.

Harze der Arnicawurzel. — A. *In Aether lösliches Harz.* Wird die weingeistige Tinctur der mit Wasser erschöpften Wurzel von den durch Bleioxyd fällbaren Körpern und vom aufgenommenen Bleioxyd befreit, verdunstet und mit Aether ausgezogen, so nimmt dieser das Arnicin auf. Aus dem ungelöst bleibenden Antheil werden durch Vermischen mit einer Säure Flocken des Harzes erhalten, welche man durch Auflösen in Weingeist, Digeriren mit Thierkohle und Fällen mit Wasser reinigt. — Klare, gelbbraune Masse, bei 100° erweichend und knetbar. Riecht eigenthümlich, schmeckt wenig kratzend. Hält 65,72 Proc. C, 8,50 H, 25,78 O, der Formel $C^{40}H^{30}O^{12}$ (65,57 C, 8,19 H) entsprechend. WALZ.

B. *In Aether unlösliches Harz.* — Wird der in Aether unlösliche Antheil des weingeistigen Extracts mit Wasser behandelt, so löst sich der gelbe Farbstoff, während dieses Harz zurückbleibt. Es wird durch Auflösen in Weingeist

und Fällen mit Wasser gereinigt. — Dunkelbraune, leicht zerreibliche Masse von kratzendem Geschmack. Hält 51,81 Proc. C, 6,5 H und 41,69 O, der Formel $C^{40}H^{30}O^{24}$ (51,5 C, 6,45 H) entsprechend. Walz.

Arnikagelb. — Amorphe gelbe Masse, in Wasser löslich. Die Bleiverbindung hält 30,0 C, 3,9 H, 21,1 O und 45,0 Proc. PbO = $C^{40}H^{30}O^{24}$,3PbO. Walz.

Sauerstoffkern $C^{40}H^{28}O^{8}$.

Elaterin.

$$C^{40}H^{28}O^{10} = C^{40}H^{28}O^{8},O^{2}.$$

Hennel. *J. of Royal Inst.* 1, 532.
Morries. *Edinb. med. and surg. J.* Nr. 107, 339; *Repert.* 39, 134.
Cl. Marquart. *Repert.* 46, 8.
Golding-Bird. *Repert.* 73, 222.
Zwenger. *Ann. Pharm.* 43, 359.
Walz. *N. Jahrb. Pharm.* 11, 21 und 178.

Braconnot (*J. Phys.* 84, 294) beschrieb einen Bitterstoff, Paris (*Repert.* 13, 270) als *Elaterin* ein Weichharz aus Ecbalium.

Vorkommen. In der Frucht von *Ecbalium Elaterium* (VIII, 37) und in dem aus dem Saft derselben gewonnenen Satzmehl, dem officinellen *Elaterium album* und *nigrum*. — Im Herbst gesammelte Früchte halten kein Elaterin, sondern nur Blattgrün, Marquart, wenigstens ist das Elaterin aus ihnen schwieriger darstellbar und nur in geringerer Menge zu erhalten. Walz. — *Elaterium album* enthält 15 bis 26 Proc., Morries, 40 Proc., Hennel, 50 Proc. Elaterin. Walz.

Darstellung. 1. Man erschöpft weisses Elaterium mit kochendem Weingeist, engt die Tincturen zur Hälfte ein und fällt das Elaterin mit kochendem Wasser. Es ist noch durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus absolutem Weingeist zu reinigen. Zwenger. — 2. Man zieht den nicht in Wasser löslichen Theil des Elateriums mit Weingeist aus, dampft die Tinctur bis zum Oel ab und giesst sie noch warm sogleich in kochende Kalilauge, wo Blattgrün gelöst bleibt und Elaterin allmählich krystallisch niederfällt, das man durch Waschen mit Wasser reinigt. Morries.

3. Man verdunstet den ausgepressten Saft der Früchte zum Extract, zieht dieses mit Weingeist aus, fällt die Lösung mit weingeistigem Bleizucker, befreit das Filtrat durch Hydrothion von Blei, verdunstet, zieht den Rückstand mit Aether aus, nimmt das ungelöst Gebliebene in Weingeist auf und fällt aus der Lösung das Elaterin durch Wasser. Der Aether löst etwas Elaterin, welches beim Verdunsten des ätherischen Auszugs, Ausziehen des Rückstandes mit Wasser, dann mit Aether zurückbleibt. — Die ausgepressten Früchte enthalten noch Elaterin, durch Ausziehen mit Weingeist zu gewinnen. Walz.

Eigenschaften. Farblose, glänzende sechsseitige Tafeln, Zwenger, rhombische, an den Seiten gestreifte Nadeln. Morries. Schmilzt (zwischen 100 und 150°, Hennel, etwas über 100°, Morries,) genau bei 200°, nachdem es gelb geworden, zur durchsichtigen gelblichen amorphen Masse, die beim Erkalten Risse bekommt. Zwenger. — Schmeckt sehr bitter, Hennel, bitter und styptisch, Morries, für sich sehr schwach scharf, in Weingeist gelöst äusserst bitter. Marquart. —

Tödtet zu 1/4 Gran Hunde in 1—2 Tagen, MORRIES, wirkt äusserst stark purgirend und erbrechenerregend. MARQUART. — Neutral. Stickstofffrei. ZWENGER.

	Bei 100°.			ZWENGER. Mittel.
40 C		240	68,96	68,46
28 H		28	8,04	8,22
10 O		80	23,00	23,32
$C^{40}H^{28}O^{10}$		348	100,00	100,00

Nach ZWENGER $C^{20}H^{14}O^{5}$.

Zersetzungen. Zersetzt sich bei stärkerem *Erhitzen*, entwickelt weisse, etwas stechend riechende Dämpfe und verbrennt mit russender Flamme. ZWENGER. — Löst sich in *Vitriolöl* mit dunkelrother Farbe, daraus durch Wasser als braune Materie fällbar. ZWENGER, MORRIES. Die Lösung wird durch übermangansaures Kali blassroth. GUY. — Wird durch *Salpetersäure* zersetzt und bildet ein durchsichtiges Gummi. MORRIES. Vergl. unten.

Löst sich nicht in *Wasser*. — Löst sich in rauchender *Salpetersäure* und wird daraus durch Wasser unverändert gefällt. ZWENGER. — Löst sich nicht in verdünnten *Säuren* oder *Alkalien* und fällt die weingeistigen Lösungen von *Metallsalzen* nicht. Wässrige Metallsalze fällen aus weingeistiger Lösung Elaterin, wie Wasser. ZWENGER.

Löst sich in 15 Th. kaltem, 2 Th. heissem *Weingeist* und in 290 Th. *Aether*. HENNEL. Löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem *Terpenthinöl*, MARQUART, und in erhitztem *Olivenöl*. MORRIES.

Anhang zu Elaterin.

1. Prophetin.

? $C^{46}H^{36}O^{14}$.

WALZ u. WINCKLER. *N. Jahrb. Pharm.* 11, 31.
WALZ. *N. Jahrb. Pharm.* 11, 178.

Vorkommen. In der *Cucumis Prophetarum* und im *Ecbalium Elaterium*.

Darstellung. A. *Aus den Früchten von Cucumis Prophetarum.* — Man verdunstet den durch ruhiges Stehen und Aufkochen geklärten Saft im Wasserbade zum Syrup, vermischt nach dem Erkalten mit 4 Maass Weingeist von 80 Proc., filtrirt, entfernt den Weingeist durch Abdestilliren und schüttelt den zum dünnen Syrup verdunsteten Rückstand mit Aether, so lange dieser noch Bitterstoff aufnimmt. Die ätherischen Lösungen lassen beim Verdunsten terpenthinartigen Rückstand, der im Wasserbade zur weissen, harzartigen, zerreiblichen Masse austrocknet. WINCKLER.

B. *Aus Ecbalium Elaterium.* — Zugleich werden Ecbalin, Hydroelaterin und Elaterid erhalten. — Man erschöpft die mit den Wurzeln gesammelte, getrocknete und grobgepulverte Pflanze mit kochendem Weingeist, destillirt nach Zusatz von Wasser den Weingeist ab, scheidet das aus dem Rückstande ausgeschiedene Harz durch Filtriren von der wässrigen Lösung und benutzt letztere zur Darstellung des Prophetins, Hydroelaterins und Elaterids, ersteres zur Gewinnung des Ecbalins.

a. *Darstellung des Prophetins.* — Man fällt die Lösung mit Bleizucker, das Filtrat mit Bleiessig, beseitigt auch diesen Niederschlag oder bringt ihn durch Behandeln mit viel Wasser wieder in Lösung (der Niederschlag enthält Prophetin und Elaterid, es ist mir zweifelhaft geblieben, welches Verfahren hier der Absicht Walz' entspricht. Kr.), entfernt durch ungenügende Schwefelsäure, dann durch kohlensaures Natron das gelöste Blei, fällt die schwach alkalische Lösung mit wässriger Gerbsäure (von der ein Ueberschuss lösend wirkt), wäscht letzteren Niederschlag etwas ab, presst und übergiesst ihn mit Weingeist. Die durch Filtriren geklärte Lösung wird mit Bleioxydhydrat geschüttelt, filtrirt und eingeengt, wo sich Prophetin langsam als weisses Pulver abscheidet. Dieses und das später zu Erhaltende wird mit Wasser gewaschen, in Weingeist gelöst und durch Zusatz von Wasser bis zur Trübung und Hinstellen krystallisirt erhalten.

b. *Darstellung des Hydroelaterins und Elaterids.* — Man verdunstet die Mutterlauge, aus der sich das Prophetin ausgeschieden, zur Trockne, löst wieder in Wasser, verdunstet und entzieht dem Rückstande durch Aether das Hydroelaterin, wo Elaterid zurückbleibt. Letzteres reinigt man durch Auflösen in absolutem Weingeist und Abdampfen der filtrirten Lösung.

c. *Darstellung des Ecbalins.* — Man digerirt das oben erhaltene Harz in Aether gelöst mit Thierkohle, filtrirt, destillirt den Aether ab, trocknet den Rückstand vollständig bei 100°, digerirt ihn in Aether gelöst nochmals mit Thierkohle und verdunstet die filtrirte Lösung oder fällt sie mit Wasser.

Eigenschaften. Gelbweisses Pulver, unter dem Mikroskop aus Harzkügelchen gebildet erscheinend. Verliert im Wasserbade 2,5 Proc. an Gewicht. Stickstofffrei. Schmeckt sehr bitter.

Getrocknet?			Walz. a.		Walz. b. Mittel.
40 C	276	65,09	64,91 bis	65,75	64,80
36 H	36	8,49	8,39 „	8,48	7,57
14 O	112	26,42	26,70 „	25,77	27,63
$C^{40}H^{36}O^{14}$	424	100,00	100,00 bis	100,00	100,00

Walz berechnet seine Analysen unrichtig. Kr. — a aus Cucumis, b aus Ecbalium erhalten.

Zersetzungen. Löst sich in *Vitriolöl* mit rothbrauner Farbe. — Zerfällt beim Kochen mit *Salzsäure* in Zucker und *Propheretin*, das sich als Harz ausscheidet und nach dem Auswaschen und Auflösen in Aether als amorphes Harz (später erhielt Walz Krystalle) zurückbleibt, im Mittel (aus Cucumis) 71,11 Proc. C, 9,12 H und 19,77 O haltend. Hieraus berechnet Walz die Formel $C^{40}H^{30}O^{8}$ (71,85 Proc. C, 9,00 H) und giebt die Zersetzungsgleichung $C^{40}H^{36}O^{14} = C^{40}H^{30}O^{8} + \frac{1}{2}C^{12}H^{12}O^{12}$. Er erhielt aus Prophetin ein Mal 78,5 Proc. Propheretin und 19,5 Proc. Zucker, ein 2. Mal 34 Proc. Zucker.

Verbindungen. Löst sich etwas in kaltem, in 200 Th. kochendem *Wasser*. Löst sich in *Weingeist* von 80 Proc. und in absolutem Weingeist fast nach jedem Verhältniss und wird durch Wasser gefällt. Löst sich reichlich in *Aether*. Wird durch wässrige *Gerbsäure* in weissen Flocken gefällt.

2. *Ecbalin* oder *Elaterinsäure.* — Darst. s. oben. Gelbes weiches Harz. Sehr bitter und kratzend. — Durch Chlorwasser zur weissen zerreiblichen Substanz, durch Salpetersäure mit hochrother Färbung, auch durch Vitriolöl zersetzbar. — Löst sich in 20 Th. Wasser; in wässrigen Alkalien durch Säuren fällbar, in Weingeist und Aether. Bleisalze fällen das Ecbalin. Walz.

Berechnung nach Walz.			Walz. Mittel.
40 C	240	71,01	71,44
34 H	34	10,06	10,48
8 O	64	18,93	18,08
$C^{40}H^{34}O^{8}$	338	100,00	100,00

3. *Hydroelaterin*. — Gelbe, amorphe, zerreibliche Masse, welche sich in Wasser, Weingeist und Aether löst. Bildet mit Säuren keinen Zucker. Die Lösung in Kalilauge wird durch Säuren gefällt.

Berechnung nach Walz.			Walz.	
40 C	240	65,57	64,81	65,38
30 H	30	8,19	8,01	8,06
12 O	96	26,24	27,18	26,56
$C^{40}H^{30}O^{12}$	366	100,00	100,00	100,00

4. *Elaterid*. — Stark bitter, aus den Lösungen in concentrirten Säuren durch Wasser unverändert fällbar ohne Zucker zu bilden. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Weingeist und Alkalien, aus letzteren durch Säuren fällbar.

Berechnung nach Walz.			Walz. Bei 100°.	
40 C	240	51,72	52,66	52,09
32 H	32	6,89	6,89	6,76
24 O	192	41,39	40,45	41,15
$C^{40}H^{32}O^{24}$	264	100,00	100,00	100,00

Alle diese Analysen berechnet Walz unrichtig. Kr.

Sauerstoffkern $C^{40}H^{24}O^{12}$.

Coriamyrtin.

$$C^{40}H^{24}O^{14} = C^{40}H^{24}O^{12},O^2.$$

Riban. *Par. Soc. Bull.* 6, 87; *N. J. Pharm.* 45, 487; Ausz. *Compt. rend.* 57, 798; *Chem. Centr.* 1864, 367; *Pharm. Viertelj.* 14, 93.

Ein Glucosid der Blätter und Frucht von *Coriaria myrtifolia*.

Darstellung. Man fällt den Saft der frischen oder den wässrigen Aufguss der getrockneten Pflanze mit Bleiessig, filtrirt, entfernt das überschüssige Blei durch Hydrothion und verdunstet zum Syrup. Dieser giebt beim Schütteln mit Aether an den Aether das Coriamyrtin ab, welches man durch Verdunsten gewinnt und durch Umkrystallisiren aus Weingeist reinigt. 100 Pfd. junger Sprossen geben 7,5 Gramm unreiner Krystalle.

Weisse geruchlose, 4- oder 6-seitige, anscheinend monoklime Säulen. Sehr bitter und giftig. Rechtsdrehend. Verliert bei 200° nicht an Gewicht, schmilzt bei 220° zur farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallisch erstarrt. Neutral. Stickstofffrei.

Bei 100°.			Riban.	
40 C	240	63,86	63,69	63,90
24 H	24	6,38	6,56	6,49
14 H	112	29,76	29,75	26,61
$C^{40}H^{24}O^{14}$	376	100,00	100,00	100,00

Bräunt sich bei längerem *Schmelzen* und verkohlt dann. — Zerlegt sich rasch beim Erwärmen mit *Salpetersäure*, dabei eine klare Lösung bildend; mit andern *Säuren*, auch Essigsäure und Oxalsäure unter Bildung von Zucker und Harz. *Emulsin* wirkt nicht ein.

Löst sich bei 22° in 70 Th. *Wasser*, wenig in kochendem. Die Lösung ist nicht fällbar durch Chlorplatin oder Phosphormolybdänsäure.

Löst sich kaum in *Schwefelkohlenstoff*. Löst sich in 49,7 Th. Weingeist von 86 Proc. bei 22° und sehr reichlich in kochendem *Weingeist*, daraus krystallisirend. Löst sich in *Aether*, *Chloroform* und *Benzol*.

Stammkern $C^{40}H^{38}$; *Sauerstoffkern* $C^{40}H^{34}O^{4}$.

Asclepion.

$$C^{40}H^{34}O^{6} = C^{40}H^{34}O^{4},O^{2}.$$

C. List. *Ann. Pharm.* 69, 125; Ausz. *Pharm. Centr.* 1849, 283.

Im Milchsaft von *Asclepias syriaca* (VIII, 57) von List entdeckt, nachdem schon John (*Chem. Schr.* 2, 26) ein daraus erhaltenes Harz beschrieben hatte.

Eine harzige Materie und ein Bitterstoff (*Asclepiadin, Asclepin*) aus *Asclepias Vincetoxicum* wurden von Feneulle (*J. Pharm.* 11, 305) beschrieben.

Der aus der abgeschnittenen *Asclepias syriaca* ausfliessende Saft gerinnt beim Erwärmen durch Auscheidung von Eiweiss, welches das Asclepion einschliesst. Diesem Coagulum entzieht man mit Aether das Asclepion, welches nach dem Abdampfen des Aethers und weiterem Einengen der rückbleibenden klaren Lösung krystallisirt. Man reinigt es durch Auflösen in wasserfreiem Aether, wobei eine fremde Substanz ungelöst bleibt.

Weisse, blumenkohlartige Masse, bei langsamem Verdunsten büschelförmige, feine Strahlen. Geruchlos. Geschmacklos. Schmilzt bei 104° und gesteht beim Erkalten zur amorphen, durchsichtigen Masse.

			List. Mittel.
40 C	240	74,54	74,68
34 H	34	10,56	10,61
6 O	48	14,90	14,71
$C^{40}H^{34}O^{6}$	322	100,00	100,00

Färbt sich beim *Erhitzen* über seinen Schmelzpunct gelb und entwickelt Geruch nach Kautschuk. — Löst und verändert sich nicht mit heisser conc. *Kalilauge*.

Löst sich nicht in *Wasser* und *Weingeist*, leicht in *Aether*, weniger in *Essigsäure*, *Steinöl* und *Terpenthinöl*.

Sauerstoffkern $C^{40}H^{24}O^{14}$.

Xanthoxylin.

$$C^{40}H^{24}O^{16} = C^{40}H^{24}O^{14},O^{2}.$$

Stenhouse. *N. Phil. Mag. J.* 7, 28; *Ann. Pharm.* 89, 251; *J. pr. Chem.* 61, 497; *Lieb. Kopp* 1854, 639. — *Ann. Pharm.* 104, 326; *Pharm. J. Trans.* 17, 19; *J. pr. Chem.* 73, 179; *Lieb. Kopp.* 1857, 482.

Im japanischen Pfeffer, der Frucht von *Xanthoxylum piperatum* oder *alatum* (VIII, 21). — Scheidet sich beim Destilliren des zerquetschten Pfeffers mit Wasser aus dem aufschwimmenden Oel beim Erkälten und bleibt zurück, wenn das Oel durch Abdestilliren bei 130° von Xanthoxylen (VII, 295) befreit wird. — Krystallisirt auch beim Einengen der weingeistigen Tinctur und kann durch Waschen mit kaltem wässrigen Ammoniak von Harz befreit werden. Reinigung durch Umkrystallisiren aus Aether oder Weingeist.

Grosse, farblose, seidenglänze Krystalle des 2- und 1-gliedrigen Systems. Fig. 85 ohne f. i : t = 90°; a : t = 142°50′; a : i = 127°10′; u : t = 121°10′; vorderes u : i = 96°30′. Tafelförmig durch Vorherrschen von i; a und u schlecht ausgebildet. Spaltbar parallel t und i. MILLER. — Destillirbar, schmilzt bei 80 und erstarrt bei 78°. Riecht schwach wie Stearin, schmeckt gewürzhaft. Neutral.

			STENHOUSE.	
40 C	240	61,22	61,09	60,97
24 H	24	6,12	6,62	6,14
16 O	128	32,66	32,29	32,89
$C^{40}H^{24}O^{16}$	392	100,00	100,00	100,00

Bildet mit *Salpetersäure* Oxalsäure. — Löst sich nicht in *Wasser*, leicht in *Weingeist* und *Aether*. Die weingeistige Lösung ist auch nach Zusatz von Ammoniak nicht fällbar durch weingeistigen Bleizucker oder Silbersalpeter. STENHOUSE.

Stammkern $C^{40}H^{40}$.

Arachinsäure.

$$C^{40}H^{40}O^{4} = C^{40}H^{40},O^{4}.$$

HEINTZ. *Pogg.* 90, 146.
GÖSSMANN. *Ann. Pharm.* 89, 1; *J. pr. Chem.* 61, 236.
SCHEVEN u. GÖSSMANN. *Ann. Pharm.* 97, 257; *J. pr. Chem.* 68, 179.
CALDWELL. *Ann. Pharm.* 101, 97; *J. pr. Chem.* 71, 192.

Butinsäure. — Von HEINTZ in der Butter, dann von GÖSSMANN im Erdnussöl entdeckt.

Darstellung. *Aus dem Erdnussöl* Man macerirt die durch Verseifen von Erdnussöl und Zersetzen der Seife gewonnenen festen Fettsäuren mit ihrem 5- bis 6-fachen Maass Weingeist, filtrirt und presst den Rückstand. Dieser, in seinem 20fachen Gewichte kochenden Weingeists gelöst, scheidet beim Erkalten Blättchen von unreiner Arachinsäure aus, die man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Weingeist reinigt, bis sie bei 75° schmelzen, und durch Auflösen in warmem Aether von anhängendem grünen Harz befreit. GÖSSMANN.

Aus den weingeistigen Mutterlaugen kann durch partielle Fällung mit essigsaurer Magnesia (etwa nach VII, 1271) noch mehr Arachinsäure gewonnen werden, die in den ersten Antheilen niederfällt. GÖSSMANN.

Bei gebrochner Fällung der festen Fettsäuren der Butter geht die Arachinsäure in die ersten Niederschläge über, aber kann bei Anwendung von 4 Pfd. Butter nicht völlig von Stearinsäure getrennt werden. HEINTZ. Vergl. VII, 1139 und 1271.

Eigenschaften. Sehr kleine glänzende Blätter, nach dem Pressen perlglänzend. Schmilzt bei 75°, erstarrt bei 73°5 strahlig. Wird beim Aufbewahren weiss, porcellanartig.

			Gössmann. Mittel.	Heintz. Mittel.
40 C	240	76,92	76,84	76,55
40 H	40	12,82	12,86	12,80
4 O	32	10,26	10,30	10,65
$C^{40}H^{40}O^4$	312	100,00	100,00	100,00

Heintz' Säure von 60,75° Schmelzpunct hielt noch Stearinsäure.

Arachinsäure bildet mit *Glycerin* Mono-, Di- und Triarachin. Vergl. VII, 1275 und unten. Ein durch Erhitzen von Arachinsäure mit überschüssigem Glycerin bei 210° erhaltenes Product, bei 70° schmelzbar, im Mittel 76,21 Proc. C, 12,57 H haltend, beschrieben Scheven u. Gössmann als *Arachin* und gaben ihm die Formel $C^{126}H^{124}O^{14}$ (= $3C^{40}H^{40}O^4 + C^6H^8O^6 - 4HO$). Dieses Product ist nach Berthelot ein Gemenge von Diarachin und freier Arachinsäure.

Die arachinsauren *Salze* gleichen den stearinsauren und palmitinsauren Salzen. Sie sind grösstentheils schwerlöslich.

Arachinsaures Ammoniak. Aus der mit überschüssigem Ammoniak versetzten, warmen weingeistigen Arachinsäure scheiden sich beim Erkalten Nadeln, die nach dem Trocknen zum weissen lockeren Pulver zerfallen und dabei Ammoniak abgeben.

Arachinsaures Kali. — *Einfach.* — Man kocht Arachinsäure mit conc. Kalilauge mehrere Tage oder bis zur vollständigen Vereinigung, verdunstet zur Trockne, setzt den Rückstand längere Zeit kohlensäurehaltiger Luft aus und zieht ihn mit Weingeist aus. — Scheidet sich aus der conc. weingeistigen Lösung als Gallerte, die auf dem Filter zum lockeren Krystallpulver zerfällt, aus der verdünnteren in deutlichen Krystallen. — Bildet mit 15 bis 20 Th. kochendem Wasser klare Lösung, aus der bei starkem Verdünnen glänzende Blättchen von zweifach-saurem Salz niederfallen.

			Scheven u. Gössmann.
$C^{40}H^{39}O^3$	303	86,52	
KO	47,2	13,48	13,01
$C^{40}H^{39}KO^4$	350,2	100,00	

Arachinsaurer Baryt. — Weisses, leichtes, krystallisches Pulver. Löst sich nicht in Wasser, aber in viel kochendem Weingeist.

			Scheven u. Gössmann.	Heintz.
$C^{40}H^{39}O^3$	303	79,85		79,73
BaO	76,5	20,15	19,72	20,27
$C^{40}H^{39}BaO^4$	379,5	100,00		100,00

Arachinsaurer Strontian. — Löst sich leichter als das Barytsalz in kochendem Weingeist und scheidet sich beim Erkalten als krystallisches Pulver aus.

			Schéven u. Gössmann.
$C^{40}H^{39}O^3$	303	85,36	
SrO	52	14,64	14,0
$C^{40}H^{39}SrO^4$	355	100,00	

Arachinsaurer Kalk ist ein lockeres, glänzendes Pulver.

Arachinsaure Magnesia. — Scheidet sich beim Vermischen von weingeistigem arachinsauren Ammoniak mit weingeistiger essigsaurer Magnesia als amorpher Niederschlag aus, der sich beim Kochen löst und beim Erkalten krystallisirt. — Weisses, lockeres Krystallpulver. Löst sich nicht in Wasser, wenig in Weingeist.

			Schéven u. Gössmann.
$C^{40}H^{39}O^3$	303	93,81	
MgO	20	6,19	6,27
$C^{40}H^{39}MgO^4$	323	100,00	

Arachinsaures Kupferoxyd. — Weingeistiges essigsaures Kupferoxyd fällt aus arachinsaurem Ammoniak blaugrünen amorphen Niederschlag, der beim Stehen krystallisch wird und aus kochendem Weingeist in Nadeln anschiesst. — Schmilzt beim Erhitzen.

			Schéven u. Gössmann. Mittel.
40 C	240	70,03	70,55
39 H	39	11,38	11,58
3 O	24	7,01	6,46
CuO	40	11,58	11,41
$C^{40}H^{39}CuO^4$	343	100,00	100,00

Arachinsaures Silberoxyd. — Wird durch doppelte Zersetzung als amorpher Niederschlag erhalten, der aus kochendem Weingeist in weissen Nadeln anschiesst, unveränderlich am Licht.

			Schéven u. Gössmann.
$C^{40}H^{39}O^4$	311	74,22	
Ag	108	25,78	25,4
$C^{40}H^{39}AgO^4$	419	100,00	

Arachinsäure löst sich kaum in kaltem, leicht in heissem *Weingeist.* Sie löst sich sehr leicht in *Aether.* Gössmann.

Arachamid.

$$C^{40}NH^{41}O^2 = C^{40}AdH^{39},O^2.$$

Schéven u. Gössmann. *Ann. Pharm.* 97, 262.

Man lässt ein Gemenge von Erdnussöl mit überschüssigem conc. weingeistigen Ammoniak mehrere Wochen stehen, sättigt nochmals mit Ammoniakgas, entfernt, wenn die Masse keine weitere Veränderung zeigt, Weingeist und überschüssiges Ammoniak durch warmes Wasser, lässt erkalten, sammelt den festeren Theil und befreit ihn durch Auspressen und wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist von anhängendem Oel.

Sternförmig gruppirte Säulen, die bei 98 bis 99° schmelzen.

			Scheven u. Gössmann. Mittel.
40 C	240	77,17	77,08
N	14	4,50	4,27
41 H	41	13,18	13,11
2 O	16	5,14	5,54
$C^{40}NH^{41}O^{2}$	311	100,00	100,00

Löst sich nicht in *Wasser*, leicht in heissem *Weingeist* von 95 Proc., beim Erkalten krystallisirend.

Arachinformester.

$$C^{42}H^{42}O^{4} = C^{2}H^{3}O,C^{40}H^{39}O^{3}.$$

Caldwell. *Ann. Pharm.* 101, 98.

Arachinsaures Methyloxyd.

Wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung von Arachinsäure in Holzgeist erhalten und durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt.

Weisse perlglänzende Schuppen. Schmilzt bei 54 bis 54°5, erstarrt zur halbdurchsichtigen, nadelig-krystallischen Masse. — Nicht ohne Zersetzung flüchtig. Löst sich leicht in Weingeist und Aether.

			Caldwell.
42 C	252	77,30	77,47
42 H	42	12,88	12,82
4 O	32	9,82	9,71
$C^{2}H^{3}O,C^{40}H^{39}O^{3}$	326	100,00	100,00

Arachinvinester.

$$C^{44}H^{44}O^{4} = C^{4}H^{5}O,C^{40}H^{39}O^{3}.$$

Gössmann. *Ann. Pharm.* 89, 9.
Scheven u. Gössmann. *Ann. Pharm.* 97, 261.

Arachinsaures Aethyloxyd.

Man sättigt die Lösung von Arachinsäure in absolutem Weingeist bei 80 bis 90° mit Salzsäuregas, erhitzt 12 Stunden, endlich bis zum Sieden, fällt mit Wasser und entfernt freie Arachinsäure durch Erhitzen der weingeistigen Lösung mit wässrigem kohlensauren Natron. Bildet sich auch beim Kochen von Arachinsäure mit Weingeist, besonders leicht bei Gegenwart von Essigsäure.

Zähe, durchscheinende Krystallmasse, auf dem Bruch blättrig. Schmilzt bei 50°.

			Gössmann.
44 C	264	77,64	77,60
44 H	44	12,94	12,88
4 O	32	9,42	9,52
$C^{4}H^{5}O,C^{40}H^{39}O^{3}$	340	100,00	

Wird weder durch Ammoniakgas bei 60°, noch durch weingeistiges Ammoniak bei 100° verändert.

Monoarachin.

$$C^{46}H^{46}O^{8} = C^{6}H^{7}O^{5},C^{40}H^{39}O^{3}.$$

BERTHELOT. *Chim. organ.* 2, 78; *N. Ann. Chim. Phys.* 47, 355.

Man erhitzt Arachinsäure mit Glycerin 8 Stunden auf nicht über 180°. Reinigung mit Aether und Kalk (VII, 1276.)

Feine Körner, zum Wachs schmelzend. Weiss. Neutral.

Löst sich kaum in kaltem, wenig in kochendem Aether.

			BERTHELOT.
46 C	276	71,50	71,7
46 H	46	11,92	12,0
8 O	64	16,58	16,3
$C^{6}H^{7}O^{5},C^{40}H^{39}O^{3}$	386	100,00	100,0

Diarachin.

$$C^{86}H^{86}O^{12} = C^{6}H^{8}O^{6},2C^{40}H^{39}O^{3}.$$

BERTHELOT. *Chim. organ.* 2, 78; *N. Ann. Chim. Phys.* 47, 357.

Ueber GÖSSMANN's *Arachin* vergl. VII, 1783.

Wird durch Erhitzen von Monoarachin mit Arachinsäure und einer Spur Wasser auf 200 bis 230° in 8 Stunden, oder durch 6-stündiges Erhitzen von Arachinsäure und Glycerin auf 200 bis 230° erhalten. Reinigung mit Kalk und Aether (VII, 1276).

Sehr feine, undeutlich krystallische Körner, die bei 75° schmelzen. Weiss. Neutral.

Fast ganz flüchtig auf Platinblech. — Brennt mit weisser Flamme. — Bei 100° in 70 Stunden durch Kalk vollständig zerlegbar.

Fast unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heissem Aether, löslicher in Schwefelkohlenstoff.

			BERTHELOT. Mittel.
86 C	516	73,92	73,93
86 H	86	12,33	12,53
12 O	96	13,75	13,54
$C^{6}H^{8}O^{6},2C^{40}H^{39}O^{3}$	698	100,00	100,00

Triarachin.

$$C^{126}H^{122}O^{12} = C^{6}H^{5}O^{3},3C^{40}H^{39}O^{3}.$$

BERTHELOT. *Chim. organ.* 2, 79; *N. Ann. Chim. Phys.* 47, 359.

Man erhitzt ein vollständig trocknes Gemenge von Diarachin mit seinem 15- bis 20-fachen Gewicht Arachinsäure 8 bis 10 Stunden auf 200 bis 220° und reinigt das Product (nach VII, 1276) mit Kalk und Aether.

Neutrale Masse, sehr wenig löslich in Aether.

			Berthelot.
126 C	756	77,62	77,1
112 H	112	12,53	12,6
12 O	96	9,85	10,3
$C^6H^5O^3,3C^{40}H^{39}O^3$	964	100,00	100,0

Arachinmylester.

$$C^{50}H^{50}O^4 = C^{10}H^{11}O,C^{40}H^{39}O^3.$$

Caldwell. *Ann. Pharm.* 101, 99.

Arachinsaures Amyloxyd.

Wird wie Arachinformester mit Anwendung von Mylalkohol erhalten.

Glänzende Schuppen, die bei 44°9 schmelzen, bei 44° zur halbdurchsichtigen krystallischen Masse erstarren. — Zersetzt sich beim Erhitzen. — Löst sich leicht in heissem Weingeist und in Aether.

			Caldwell.
50 C	300	78,53	78,42
50 H	50	13,09	13,25
4 O	32	8,38	8,33
$C^{10}H^{11}O,C^{40}H^{39}O^3$	382	100,00	100,00

Erdnussöl. Aus dem Samen von *Arachis hypogaea* (VIII, 8). Farblos oder wenig gefärbt, dünnflüssiger als Olivenöl. Spec. Gew. 0,9163, setzt bei 3° viel Talg ab und gesteht bei — 3 bis 4° zur weichen Masse, Payen u. O. Henry, erstarrt völlig bei — 7°. Gössmann. Schmeckt angenehm, dem Mandelöl ähnlich, riecht erst bei 50 bis 75° dem Provenceröl ähnlich. — Wird nicht leicht ranzig und trocknet nicht aus. Gibt eine sehr weisse und feste Seife. Bouillon-Lagrange (*J. Pharm.* 8, 231). Verschluckt Sauerstoff langsamer als Mandelöl. Gesteht mit salpetersaurem Quecksilberoxydul nicht. Löst sich sehr wenig in Weingeist, leicht in Aether. Payen u. O. Henry (*J. Chim. méd.* 1, 437). Ostermaier (*Repert.* 98, 243). J. A. Buchner (*Repert.* 98, 251). — Hält Glyceride der Arachinsäure, Palmitinsäure und Physetölsäure, kein Stearin. Gössmann. Caldwell (*Ann. Pharm.* 101, 97).

Sauerstoffkern $C^{40}H^{36}O^4$.

Lithofellinsäure.

$$C^{40}H^{36}O^8 = C^{40}H^{36}O^4,O^4.$$

Fr. Göbel. *Ann. Pharm.* 39, 237.
Ettling u. Will. *Ann. Pharm.* 39, 242.
Wöhler. *Ann. Pharm.* 41, 150; *J. pr. Chem.* 25, 50; *Pogg.* 54, 255.
Heumann. *Ann. Pharm.* 41, 303. — *Repert.* 75, 226.
Malaguti u. Sarzeau. *Compt. rend.* 15, 518; *Ann. Pharm.* 44, 289.
Winckler. *Jahrb. pr. Pharm.* 18, 376.
Taylor. *Phil. Mag. J.* 28, 192.
Ludwig. *N. Br. Arch.* 85, 141.

Bezoarsäure, mit welchem Namen jedoch auch die Ellagsäure (VII, 1114) bezeichnet wird. — Von Göbel entdeckt, hauptsächlich von ihm und Wöhler untersucht. — Findet sich in einer Sorte der orientalischen Bezoare, den Gallen-

steinen einer Antilope, die fast ganz aus dieser Säure bestehen. Die Lithofellinsäure haltenden Bezoare schmelzen beim Erhitzen und lösen sich in heissem Weingeist. Vergl. über dieselben Fr. GÖBEL, TAYLOR und LUDWIG a. a. O., ferner GUIBOURT (*Rev. scient.* 14, 17. — *N. J. Pharm.* 3, 125), HANKEL (*Pogg.* 55, 481).

Darstellung. Man löst die Bezoare in kochendem Weingeist und reinigt die beim Erkalten und Einengen der Mutterlauge langsam anschiessenden Krystalle durch Umkrystallisiren mit Hülfe von Thierkohle. GÖBEL. WÖHLER. Oder man behandelt die mit kaltem Wasser ausgezogenen Bezoare 24 Stunden mit kaltem verdünnten Ammoniakwasser, entfärbt das Filtrat mit Thierkohle, fällt es mit verdünnter Schwefelsäure und wäscht die niedergefallene Lithofellinsäure. WINCKLER. Die aus alkalischer Lösung gefällte Säure ist noch durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist zu reinigen. HEUMANN.

Eigenschaften. Sehr kleine klare kurze sechsseitige Säulen mit grade angesetzten Endflächen. WÖHLER. Rhombische Säulen mit schiefer Endfläche. GÖBEL. Hart und leicht zerreiblich. Schmilzt bei 204°, GÖBEL, 205°, WÖHLER; und erstarrt, wenn sie nicht über ihren Schmelzpunct erhitzt wurde, zur undurchsichtigen krystallischen Masse. Die um wenige Grade über den Schmelzpunct erhitzte Säure erstarrt zum klaren amorphen Glase, das beim Reiben electrisch wird und schon zwischen 105 und 110° zur zähen Masse schmilzt; es bekommt beim Uebergiessen mit Weingeist viele feine Risse und wird in Berührung mit wenig Weingeist wieder krystallisch. WÖHLER. Erzeugt im Munde langsam sehr bitteren Geschmack. WINCKLER. Reagirt sauer. WÖHLER.

	Krystalle.		ETTLING u. WILL. Mittel.	WÖHLER. Mittel.	TAYLOR.
40 C	240	70,59	70,39	70,39	70,18
36 H	36	10,59	10,86	10,60	10,71
8 O	64	18,82	18,75	19,01	19,11
$C^{40}H^{36}O^{8}$	340	100,00	100,00	100,00	100,00

ETTLING und WILL gaben die Formel $C^{42}H^{38}O^{8}$. — Den Gallensäuren verwandt. GÖBEL. WÖHLER. Ist einerlei mit BERZELIUS' Fellansäure (*Berz. Lehrb.* 3. Aufl. 9, 273). HEUMANN.

Zersetzungen. 1. Geräth beim *Erhitzen* ins Sieden, entwickelt weisse Dämpfe von schwachem Gewürzgeruch und lässt brenzliches saures Oel und Wasser übergehen, während wenig Kohle bleibt. GÖBEL. HEUMANN. Das Destillat bildet mit Kali eine Seife, aus der Salzsäure die brenzliche Säure wiederum scheidet. GÖBEL. Man erhält bei der trocknen Destillation *Pyrolithofellinsäure*, $C^{40}H^{34}O^{6}$. MALAGUTI u. SARZEAU. — 2. *Verbrennt* mit leuchtender russender Flamme. WÖHLER. — 3. Löst sich beim Erhitzen mit *Salpetersäure* unter Aufschäumen und Entwicklung von Salpetergas (mit schön rother, dann gelber Farbe, TAYLOR) und bleibt beim Verdunsten als citrongelbe Masse zurück, die sich in Natronlauge löst und durch Säuren als braune zerreibliche Masse gefällt wird. GÖBEL. Dabei entsteht eine stickstoffhaltige Säure, *Acide lithazofellique*, $C^{40}H^{28}O^{14},2NO^{4}$. MALAGUTI u. SARZEAU. — 4. Erzeugt mit *Vitriolöl* und *Zucker* violettrothe Färbung, wie Galle. STRECKER (*Ann. Pharm.* 67, 53).

Lithofellinsäure löst sich nicht in *Wasser*. — Sie löst sich in *Vitriolöl*, durch Wasser (unverändert, amorph, TAYLOR) fällbar. WÖHLER.

Löst sich leicht in reinem und kohlensaurem *Ammoniak*, in verdünnten wässrigen *Alkalien* und wird durch Säuren als amorphe, bei 105° schmelzbare Lithofellinsäure gefällt. WÖHLER. Die alkalische Lösung wird durch Salmiak milchig. WÖHLER. Die ammoniakalische Lösung lässt beim Verdunsten ammoniakfreie Säure. GÖBEL. WÖHLER. Die mit Säure gesättigte Lösung in Kalilauge reagirt schwach alkalisch und lässt beim Verdunsten klares Gummi, das sich in Wasser, nicht in Kalilauge löst. WÖHLER. Lithofellinsäure wird beim Erhitzen mit conc. Kalilauge als dünnflüssige, gelbliche Seife abgeschieden, die auf der Lauge schwimmt, beim Erkalten zur festen, Geigenharz ähnlichen Masse erstarrt und sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether löst. GÖBEL.

Lithofellinsaures Natron, durch Verseifen der Säure mit Natronlauge und wiederholtes Auswaschen mit gesättigter Kochsalzlösung dargestellt, liefert beim Zersetzen mit Salzsäure auf 100 Th. Lithofellinsäure 10,4 Th. Natron. GÖBEL. — Amorphes Gummi. HEUMANN.

Barytsalz. — Die in Ammoniak oder Alkalien gelöste Säure fällt die Barytsalze. GÖBEL. WÖHLER. Die weingeistige Lösung der Säure, mit Wasser versetzt, bis die anfangs entstehende Trübung verschwunden, fällt salzsauren Baryt (und Kalk) nicht. LUDWIG. — Erhitzt man die Säure mit kohlensaurem Baryt, so werden beim Verdunsten Krystalle erhalten, die sich in Weingeist lösen und daraus als später krystallisch-erstarrendes Oel abscheiden. HEUMANN.

Lithofellinsaures Natron fällt die *Barytsalze*, *Eisen-*, *Blei-*, *Quecksilber-*, *Silber-* und *Platinsalze*. GÖBEL. Das Ammoniaksalz fällt die Barytsalze. WÖHLER.

Bleisalz. — Mit neutralen Bleisalzen erzeugt lithofellinsaures Kali pflasterartigen Niederschlag, der 32 Proc. Bleioxyd enthält. WÖHLER. — Wässrige ammoniakalische Lithofellinsäure fällt aus Bleizucker Niederschlag mit 41,45 Proc. Bleioxyd. WÖHLER. Der blendend weisse Niederschlag, den weingeistige, mit Ammoniak versetzte Säure aus Bleizucker fällt, löst sich schwer in Wasser, etwas leichter in Weingeist und hält 49 Proc. Bleioxyd. ETTLING u. WILL.

Silbersalz. — Aus weingeistiger Lithofellinsäure fällt salpetersaures Silberoxydammoniak voluminöse Flocken, die durch Zusatz von Weingeist verschwinden. Beim Verdunsten werden lange, leichte Nadeln erhalten, die am Lichte schwarz werden und wie die Flocken 25,43 Proc. Silberoxyd halten. ETTLING u. WILL. WÖHLER erhielt aus der Lösung des Silbersalzes rahmartige, nicht krystallische Haut, die 25 Proc. Silberoxyd hielt.

Lithofellinsäure löst sich reichlich in conc. *Essigsäure* und krystallisirt beim Verdunsten. WÖHLER. — Sie löst sich in 6,5 Th. kochendem und 29,4 Th. *Weingeist* von 99 Proc. bei 20°, GÖBEL, und wird durch Wasser gefällt. Sie löst sich in 47 Th. kochendem und 444 Th. kaltem absoluten *Aether*. GÖBEL.

Sauerstoffkern $C^{40}H^{34}O^{6}$.

Flocken aus Rottlera tinctoria.

$$C^{40}H^{34}O^{8} = C^{40}H^{34}O^{6},O^{2}.$$

Werden die Haare und Drüsen, welche die Frucht der *Rottlera tinctoria* bedecken (Kamala des Handels), mit kochendem Weingeist ausgezogen, so setzt die Tinctur beim Erkalten Flocken ab, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren fast farblos erhalten werden; in der Mutterlauge bleibt ein harzartiger Farbstoff gelöst.

Körnige, nicht krystallische Flocken, nicht fällbar durch Blei- oder Silbersalze. — Löst sich nicht in Wasser, wenig in Aether und kaltem Weingeist. Anderson (*Pharm. Centr.* 1855, 373).

			Anderson. Mittel.
40 C	240	71,00	70,78
34 H	34	10,05	10,45
8 O	64	18,95	18,77
$C^{40}H^{34}O^{8}$	338	100,00	100,00

Harzartiger Farbstoff aus Rottlera. — Bleibt beim Verdunsten der Mutterlauge der vorigen Flocken als dunkelrothes Harz zurück, bei 100° schmelzend und durch Lösen in Aether zu reinigen. — Löst sich nicht in Wasser, in Weingeist und Aether nach jedem Verhältniss und wird durch Bleizucker als tieforangerother Niederschlag gefällt. Die Lösung in wässrigem kohlensauren Natron färbt Seide schön und dauerhaft orange. Anderson.

			Anderson. Mittel.
60 C	360	71,71	71,35
30 H	30	5,97	6,29
14 O	112	22,32	22,36
$C^{60}H^{30}O^{14}$	502	100,00	100,00

Harze aus Rottlera tinctoria (Kamala). — Vergl. VII, 460. Anderson's Rottlerin konnte Leube nicht erhalten. — Das durch Ausziehen mit Aether bereitete Extract der Kamala zerfällt, wenn es nach dem Auskochen mit Wasser mit kaltem Weingeist behandelt wird, in ein leichter und in ein schwer lösliches Harz, beide spröde und rothgelb, das leichtlösliche bei 80°, das schwerlösliche bei 191° schmelzend. Beide lösen sich in Kalilauge mit schön rother Farbe; in reinem und kohlensaurem Ammoniak, durch Säuren fällbar, sie bilden mit Salpetersäure Oxalsäure, mit verdünnter Schwefelsäure keinen Zucker. Das leichtlösliche Harz hält bei 60° im Mittel 68,53 Proc. C, 6,97 H, 24,50 O (= $C^{30}H^{16}O^{8}$), das schwerlösliche bei 150° 51,18 Proc. C, 6,21 H, 42,61 O (= $C^{16}H^{12}O^{10}$). Leube (*Pharm. Viertelj.* 9, 321).

Sauerstoffstickstoffkern $C^{40}N^{2}H^{28}O^{10}$.

Emetin.

$$?C^{40}N^{2}H^{30}O^{10} = C^{40}N^{2}H^{28}O^{10},H^{2}.$$

Pelletier u. Magendie. *Ann. Chim. Phys.* 4, 172; *Schw.* 19, 440; Ausführl. *J. Pharm.* 3, 145.
Pelletier u. Dumas. *Ann. Chim. Phys.* 24, 180.
Pelletier. *J. Pharm.* 14, 200.
Merck. *N. Tr.* 20, 1, 134.
Landerer. *Repert.* 52, 211.
Reich. *N. Br. Arch.* 113, 193.

Von PELLETIER 1816 im unreinen, 1821 im reinen Zustande dargestellt. — Findet sich in der Ipecacuanhawurzel von *Cephaëlis Ipecacuanha*, *Richardsonia scabra*, auch von *Psychatria emetica*, *Jonidium Ipecacuanha* und *Euphorbium Ipecacuanha*. — PLEISCHL (*Das chem. Labor. zu Prag*, 1820) und BUCHHOLZ (*Taschenb.* 1818, 97) beschrieben ein Weichharz der Ipecacuanha.

Darstellung. Man entzieht der Rinde der Wurzel durch Aether das Weichharz, kocht sie mit Weingeist aus, verdunstet die weingeistige Tinctur, löst den Rückstand in Wasser, wo sich Wachs abscheidet, entfernt aus der wässrigen Lösung die Gallussäure (Ipecacuanhasäure, VII, 938) durch Digestion mit kohlensaurem Baryt, fällt das Emetin durch Bleiessig, wäscht den Niederschlag, zerlegt ihn unter Wasser mit Hydrothion, filtrirt und verdunstet. — Das so erhaltene unreine Emetin kocht man mit Wasser und überschüssiger gebrannter Magnesia, wäscht den Niederschlag mit wenig sehr kaltem Wasser aus, um den Farbstoff zu entziehen, trocknet ihn, kocht ihn mit Weingeist aus, filtrirt, verdunstet, löst den Rückstand in wässriger Säure, entfärbt die Lösung durch Digeriren mit Thierkohle, fällt das Emetin durch Magnesia und zieht es wieder mit Weingeist aus. PELLETIER. Das Wasser, mit welchem der mit Magnesia gemengte Niederschlag ausgewaschen wurde, hält noch etwas Emetin. PELLETIER. Auch wohl die vom Bleiessig-Niederschlag abfliessende Flüssigkeit. S. unten.

2. Man kocht die zerstossene Wurzel mit Wasser aus, verdampft den Auszug zur Trockne, digerirt den Rückstand mit Weingeist, filtrirt, destillirt den Weingeist ab, verdunstet abermals zur Trockne und zieht mit verdünnter Salzsäure aus. Man fällt die erhaltene Lösung mit Chlorquecksilber, wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser, löst ihn in Weingeist, fällt das Quecksilber durch Hydrothion-Baryt, entfernt den Baryt durch Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser, destillirt den Weingeist ab, fällt das Emetin mit Ammoniak und wäscht es mit kaltem Wasser. MERCK.

LANDERER fällt den essigsauren Auszug der Ipecacuanha mit Magnesia und zieht diesen Niederschlag nach dem Waschen und Trocknen mit Weingeist aus. Das beim Verdunsten des Weingeists zurückbleibende Emetin wird durch wiederholtes Lösen in Essigsäure, Entfärben der Lösung mit Thierkohle und Fällen mit Magnesia gereinigt. — REICH zieht die grobgepulverte Wurzel mit warmem Weingeist aus, versetzt die Tinctur nach einander mit Bleizucker und Bleiessig, wodurch Ipecacuanhasäure gefällt wird, filtrirt, destillirt den meisten Weingeist ab und verdünnt mit Wasser, wodurch Harz gefällt wird. Nachdem dieses, dann auch das Blei durch Hydrothion entfernt worden, wird das Emetin durch Gerbsäure gefällt, der Niederschlag mit Bleioxyd zerrieben, getrocknet und mit Weingeist ausgekocht, welcher das Emetin aufnimmt und beim Verdunsten zurücklässt. Durch nochmaliges Fällen mit Gerbsäure und Zerlegen des Niederschlages, dann auch durch Ausziehen mit Aether kann es gereinigt werden. — Ausbeute 1/4 bis 1/3 Proc. PELLETIER.

Eigenschaften. Weisses geruchloses Pulver, von schwach bitterem Geschmack. PELLETIER. Nach LANDERER würfliche Krystalle. Reagirt nach PELLETIER stark alkalisch, nach LANDERER nicht auf Curcuma und schwach auf Lackmus. Schmilzt bei 50°. PELLETIER. Wirkt brechenerregend, bei grösseren Gaben tödtlich. — Ohne Rotationsvermögen. BUIGNET (*Compt. rend.* 52, 1085).

			Dumas u. Pelletier.	Reich.
40 C	240	63,49	64,57	63,11
2 N	28	7,40	4,30	6,11
30 H	30	7,93	7,77	7,99
10 O	80	21,18	22,95	22,79
$C^{40}N^2H^{30}O^{10}$	378	100,00	100,00	100,00

So nach Reich, nach Pelletier u. Dumas $C^{35}NH^{25}O^{9}$, nach Fehling (*Handwörterb.* 2, 2, 3, 777) vielleicht $C^{36}NH^{25}O^{10}$; auch der obigen Formel fehlt die Controlle.

Zersetzungen. 1. Schmilzt beim *Erhitzen* wie Wachs, entzündet sich bei verstärkter Hitze, stösst dicken Rauch aus und verbrennt. Merck. Reich. — 2. Seine Salze werden durch den *electrischen Strom* heftig zersetzt. Hlasiwetz u. Rochleder (*Wien. Acad. Ber.* 5, 447). — 3. Die Lösung in 400 Th. säurehaltigem Wasser färbt sich bei 10 Minuten langem Einleiten von *Chlorgas* safrangelb und scheidet geringen Niederschlag ab, doch war das Emetin nicht völlig rein. Lepage (*J. Pharm.* 26, 140) — 4. Färbt sich im *Joddampfe* braungelb, im *Brom-* und *Chlorjoddampfe* grünlichgelbbraun. Donné. — 5. *Vitriolöl* färbt Emetin nach Guy nicht, nach Merck schmutzig olivengrün. — 6. *Salpetersäure* färbt es gelbbraun, Guy, braunroth und verharzt es. Merck. — 7. Kochen mit starker *Salzsäure* bewirkt keine Spaltung des Emetins und erzeugt keinen, alkalische Kupferlösung reducirenden Körper, wie auch unverändertes Emetin hierbei kein Kupferoxydul ausscheidet. Reich.

Verbindungen. Lufttrocknes Emetin verliert bei 100° 2,4 Proc. *Wasser*. Reich. — Löst sich schwierig in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser. Pelletier. Löst sich nicht in *Ammoniakwasser*. Merck.

Mit Säuren. — Emetin löst sich in allen Säuren (auch in Essigsäure, Merck) und neutralisirt sie, die *Emetinsalze* sind nicht krystallisationsfähig, ausser bisweilen bei Säureüberschuss. Pelletier. Nach Landerer krystallisirt das phosphorsaure Emetin. — Sie werden durch reines und kohlensaures Ammoniak, durch reine, einfach- und 2-fach-kohlensaure Alkalien, auch durch Bittererde gefällt, ohne dass ein Ueberschuss des Fällungsmittels den Niederschlag löst. Planta. Sie werden in reinem Zustande nicht durch Bleiessig gefällt. Pelletier.

Phosphorsaures Natron fällt salzsaures Emetin nicht, *Jodtinctur* erzeugt kermesbraunen, *Jodsäure* gelben, *Jodkalium* gelbweissen Niederschlag. Planta. *Phosphormolybdänsäure* fällt hellgelbe Flocken, Sonnenschein, *Jodquecksilberkalium* gelbweisses (amorphes, Delffs) Pulver, nicht in Salzsäure löslich, *Sublimat* weisses Pulver, schwer in Salzsäure, nicht in Salmiak löslich, *Dreifach-Chlorgold* fleischfarbenen, *Chlorplatin* gelbweissen, *Chloriridnatrium* ochergelben Niederschlag. — Mit *Schwefelcyankalium* wird ein pulvriger, gelbweisser Niederschlag erhalten. Lepage. v. Planta. *Kleesaure* und *tartersaure* Alkalien fällen die Emetinsalze nicht. Pelletier. Das *krokonsaure* Emetin ist gelb, krystallisirt undeutlich und löst sich in Wasser und Weingeist, das *rhodizonsaure* ist hyacinthroth. Heller. — Salzsaures Emetin fällt aus *Pikrinsäure* schwefelgelbes Pulver. Merck. v. Planta. Es wird durch wenig *Gallustinctur* getrübt, worauf 1 Tropfen Salzsäure einen starken weisslichen Niederschlag erzeugt, welcher sich in mehr Salzsäure nicht löst. v. Planta. Der durch Galläpfelaufguss erzeugte reichliche weisse Niederschlag wirkt nicht mehr brechenerregend, er löst sich wenig in Wasser, aber in wässrigen Alkalien. Pelletier.

Emetin löst sich sehr leicht in wässrigem und absolutem *Weingeist*, nicht in *Aether* und in *Oelen*. Pelletier. Merck.

Anhang zu Emetin.

Violin. — *Violenemetin.* Findet sich nach Boullay in allen Theilen der *Viola odorata.* — Wird das weingeistige Extract der trocknen Wurzel durch Aether von Blattgrün und Fett befreit, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, wobei sich Essigsäure verflüchtigt, mit überschüssigem Bleioxydhydrat zur Trockne verdampft und mit Weingeist von 40° ausgezogen, so lässt dieser beim Abdampfen Violin, dem durch wenig starken Weingeist noch etwas Farbstoff entzogen werden kann. Es ist ein blassgelbes bitteres Pulver, das beim Erhitzen schmilzt und wie Harz verbrennt, sich mehr in Wasser, weniger in Weingeist als Emetin, und nicht in Aether löst, mit Säuren verbindbar, ohne deutliche Salze zu bilden. Boullay (*Mem. de l'Acad. de Méd.* 1828, 1, 417; Ausz. *Repert.* 31, 37).

Als *Melonenemetin* bezeichnet Torosiewicz (*Repert.* 45, 30) ein kaum untersuchtes wässriges Extract der Melonenwurzel.

Anhang zu den Verbindungen mit 40 At. Kohlenstoff.

1. Harze.

Allgemeines über die Harze.

Mit dem gemeinschaftlichen Namen Harz bezeichneten die älteren Chemiker in Wasser unlösliche, meist in Weingeist lösliche, meist unkrystallisirbare, in der Wärme erweichende oder schmelzende Substanzen und zwar entweder:

a. *Sekrete von Pflanzen*, meist aus den Pflanzen ausfliessend und an der Luft erhärtend. Es sind in der Regel Gemenge, zuweilen grössere Mengen Gummi, Schleim oder flüchtiges Oel haltend, und dann als *Gummiharze*, *Schleimharze*, natürliche *Balsame* unterschieden. — Den aus lebenden Pflanzen ausgeschiedenen reihen sich die *fossilen* oder *Erdharze* an.

Oder b. *Aus Pflanzen* mit Hülfe von Weingeist *ausgezogene Substanzen*, deren weitere Zerlegung nicht gelang und die somit als eigenthümliche, einfache organische Verbindungen angesehen wurden.

Die bei Zersetzung der flüchtigen Oele an der Luft oder durch Salpetersäure, beim Austrocknen der trocknenden fetten Oele, bei der Zersetzung des Weingeist's, Aldehyd's und and. Verb. durch Kali, bei der trocknen Destillation vieler organischen Verbindungen auftretenden unkrystallisirbaren gefärbten Producte sind als Harz bezeichnet.

Flüchtiges Oel, welches dem Harz beigemischt ist, wird durch Aussetzen an die Luft, durch Kochen mit Wasser oder durch Schmelzen des Harzes entfernt. — Aus Pflanzentheilen ziehen erhitzter Weingeist oder Aether das Harz aus, diese Lösungen lassen beim Erkalten das meiste Wachs oder Fett fallen, mit Wasser vermischt, destillirt und mit Wasser ausgewaschen, geben sie als Rückstand das Harz.

Die so gewonnenen Producte halten häufig noch Säure, Fett, flüchtiges Oel oder Farbstoff u. s. w., sie sind zum Theil weiter in Harze von verschiedenen Eigenschaften zerlegbar.

Harze sind durchsichtig oder durchscheinend, farblos, gelb, braun oder anders gefärbt, entweder hart und brüchig, dann bisweilen krystallisch = *Hartharz*, oder schmierig = *Weichharz*, oder elastisch = *Federharz*. — Sie erweichen oder schmelzen in der Wärme meist ohne Zersetzung zur dicken zähen Flüssigkeit, gewöhnlich dickflüssiger als geschmolzenes Fett. Geruchlos, theils geschmacklos, theils bitter oder scharf = *mildes* oder *scharfes Harz*. In Weingeist gelöst röthen sie theils Lackmus, ohne dass sich eine besondere Säure ab-

scheiden lässt = *saures Harz*, theils nicht = *neutrales Harz*. — Sie sind leichter als Fett entzündlich und verbrennen mit lebhafter, stark russender Flamme. — Im Wasser unlöslich; meist mit Salzbasen verbindbar; die Lösungen in Kali- oder Natronlauge lassen beim Verdunsten amorphe Massen, die *Harzseifen*, die aus der wässrigen Lösung durch überschüssiges Kali fällbar. Die durch doppelte Affinität erhaltenen Verbindungen mit Metalloxyden sind meist unlöslich in Wasser. Neutrale Harze sind nicht oder wenig in Alkalien löslich.

Kalter Weingeist löst die meisten Harze reichlich, einige kaum oder nur in der Hitze, er löst Federharz nicht. Die weingeistigen Lösungen werden durch Wasser milchig gefällt, vollständiger durch Mineralsäuren. An der Luft lassen sie das Harz zurück. *Weingeistfirniss*. Aether löst die meisten Harze, und flüchtige Oele lösen und lassen an der Luft eine balsamartige Masse, dann das Harz. *Terpenthinfirniss*. Mit Fett lässt sich das Harz zusammenschmelzen, die Lösung in Trockenfett erhärtet an der Luft. *Fetter Firniss*.

Unverdorben hat eine Classificirung der Harze versucht. S. auch Johnston über die Formeln der Harze, Heldt über die Gesetze der Harzbildung.

Hatschett. *N. Gehl.* 1, 555. — Bouillon-Lagrange u. Vogel. *Ann. Chim.* 72, 72. — Pelletier. *J. Phys.* 79, 275. — *Ann. Chim.* 79, 90; 80, 38. — *Bull. Pharm.* 3, 381; 4, 502. — Braconnot. *Ann. Chim.* 68, 19 und 66. — Bonastre. *J. Pharm.* 9, 178; 10, 1; 12, 492. — Unverdorben. *N. Tr.* 8, 1, 21; *Pogg.* 7, 311; 8, 40 und 407; 11, 28, 230 und 393; 14, 116. — Berzelius. *Pogg.* 10, 252; 12, 419; 13, 78.

Deville. *N. Ann. Chim. Phys.* 3, 151. — Johnston. *Lond. Ed. Mag. J.* 12, 474; 14, 95 und 340; *J. pr. Chem.* 17, 157. — Rose. *Pogg.* 53, 384. — Heldt. *Ann. Pharm.* 63, 50.

Es folgen meistens in alphabetischer Ordnung zunächst die von lebenden Pflanzen ausgeschiedenen benzoesäure- oder zimmtsäurehaltenden Harze und Balsame, dann die benzoesäurefreien, die Erdharze und endlich die aus Pflanzen ausgezogenen. Auch einige den Harzen verwandte Körper sind hier eingereiht.

A. *Benzoesäure- oder zimmtsäurehaltende Harze.*

1. *Benzoe*. — *Asa dulcis*. Von *Styrax Benzoin*. Unregelmässige Körner oder Thränen, aussen röthlichgelb, innen milchweiss, spröde, von muscheligem fettglänzenden Bruch; auch unregelmässige poröse Massen von schmutziggraugrauer bis brauner Farbe und wenig glänzendem Bruch, in welchen mehr oder weniger von den weissen Körnern vertheilt sind. — Spec. Gew. 1,063 Pfaff. 1,092 Brisson. Riecht angenehm, besonders in der Wärme oder beim Reiben, schmeckt süsslichscharf balsamisch.

Hält Spuren flüchtiges Oel (zuweilen ein Oel, welches mit Chlor Chlorbenzoyl liefert, Fremy), Benzoesäure, deren Menge zwischen 12,5 und 19,8 Proc. wechselt, ein in Aether lösliches und ein 2. darin unlösliches Harz. Brandes. Stoltze. Weisse Benzoestücke halten fast nur in Aether lösliches, braune Benzoe hält überwiegend in Aether unlösliches Harz. Stoltze (*Berl. Jahrb.* 25, 1, 55). Vergl. unten. Einige Benzoesorten, besonders eine Mandelbenzoe von Sumatra hielt Zimmtsäure und Benzoesäure, Kolbe u. Lautemann (*Ann. Pharm.* 119, 136); solche 1. Qualität hielt nur Zimmtsäure, braune Sumatrabenzoe nur Benzoesäure. Aschoff (*N. Br. Arch.* 107, 153; *Chem. Centr.* 1861, 660).

Die Harze der Benzoe halten eine der Benzoylreihe und eine 2. der Phenylreihe angehörende Gruppe, deren Abkömmlinge sich in den Zersetzungsproducten finden. 1. Bei der trocknen Destillation der von Benzoesäure befreiten Benzoe werden eine fette salbenartige Substanz, wohl der Riechstoff, Benzoesäure und Carbolsäure erhalten. E. Kopp. Cahours (*N. Ann. Chim. Phys.* 2, 192) erhielt durch trockne Destillation von säurefreiem Benzoeharz ein dem Benzoevinester gleichendes Oel, $C^{36}H^{18}O^4$, welches durch Kalihydrat völlig zu Benzoesäure wurde. Umbelliferon wird bei der tr. Dest. nicht erhalten. Sommer. —

2. Chromsäure bildet Bittermandelöl und Benzoesäure nebst Kohlensäure und Ameisensäure. — 3. Salpetersäure bewirkt heftiges Aufblähen, Entwicklung rother Dämpfe und bildet eine spröde, poröse, sehr bittere, orangegelbe Masse, aus welcher bei fortgesetzter Einwirkung der Salpetersäure Pikrinsäure und amorphe Benzoesäure (VI, 36) erzeugt werden, während Blausäure, Bittermandelöl und Benzoesäure abdestilliren. — 4. Vitriolöl löst die Harze der Benzoesäure mit kermesinrother Farbe, aus der Lösung fällt Wasser viel violetten Niederschlag, beim Neutralisiren mit Kalk wird ein lösliches Kalksalz erhalten. E. Kopp (*Compt. rend.* 19, 1269).

Durch Auskochen mit kohlensaurem Kali, Auflösen des Rückstandes in Weingeist, Abdestilliren und Fällen mit Wasser gereinigte Benzoe liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat Benzoesäure, Paraoxybenzoesäure = $C^{14}H^{6}O^{6}$, Protocatechusäure = $C^{14}H^{6}O^{8}$, (auch eine Verbindung dieser beiden Säuren nach gleichen Atomen), Brenzcatechin, Essigsäure, Metacetsäure und Buttersäure. Auch kleine Mengen einer krystallisirbaren Säure (vielleicht = $C^{16}H^{8}O^{10}$), welche sich sehr schwer in verdünntem Weingeist löst und mit salzsaurem Eisenoxyd schön roth färbt, werden erhalten. Hlasiwetz u. Barth (*Ann. Pharm.* 134, 265).

Wässriges *Ammoniak* löst wenig, kochende *Kalilauge* mehr Benzoe mit brauner Farbe. Kochendes *Wasser*, *Kalkmilch*, wässrige *kohlensaure Alkalien* entziehen Benzoesäure. Vergl. unten. *Essigsäure* löst sie in der Kälte; *Weingeist* bildet eine rothbraune, durch Säuren und Wasser fällbare Lösung, auch *Aether* löst Benzoe, Brandes, (vergl. oben) und kaltes *Kreosot* löst sie vollständig. Reichenbach.

Die ausgelesenen gelbweissen Mandeln der Benzoe schmelzen bei etwa 93° und erstarren beim Erkalten zum farblosen, durchsichtigen spröden Harz, welches sich bei stärkerem Erhitzen unter Freiwerden von Benzoesäure bräunt. 20 Stunden im halbflüssigen Zustande bei 93° erhalten, halten sie 72,01 Proc. C, 5,67 H und 21,32 O (nach Abzug von 0,23 Proc. Asche). Johnston (*Phil. Trans.* 1840, 369). — In Aether ohne Rückstand lösliche weisse Benzoe von 95° Schmelzpunct hielt 72,23 Proc. C, 6,80 H und 20,97 O. Schrötter (*Pogg.* 59, 71).

Scheidung der Benzoeharze. — A. *Nach* Stoltze. — Man neutralisirt die weingeistige Lösung der Benzoe mit kohlensaurem Natron, dampft sie mit Wasser ab, befördert die Abscheidung des Harzes durch Zusatz von kohlensaurem Natron, wäscht mit Wasser aus und behandelt mit Aether, welcher das eine Harz löst, das andere zurücklässt.

a. Das *in Aether lösliche Harz* ist blassgelb, zerreiblich, neutral, leicht mit angenehmem Geruch schmelzbar, ohne bei der Zersetzung in stärkerer Hitze Benzoesäure zu liefern. Löst sich in Vitriolöl mit dunkelrother Farbe. Aus der weingeistigen Lösung durch Wasser gefällt, bleibt es bei Verdünnung als Milch vertheilt, welche sich erst nach mehrtägiger Ruhe, sogleich aber auf Zusatz von Mineralsäuren, Essigsäure oder Glaubersalz klärt. — Das Harz löst sich in warmer Kalilauge; es ist aus der weingeistigen Lösung durch Bleizucker fällbar; es löst sich leicht in conc. Essigsäure, durch Wasser fällbar. — b. Das *nicht in Aether lösliche Harz* ist braun, zerreiblich, leicht schmelzbar, auch in flüchtigen und fetten Oelen unlöslich. Stoltze.

B. *Nach* Unverdorben *und* van der Vliet. — Benzoe giebt beim Auskochen mit wässrigem kohlensauren Natron an dieses Benzoesäure und wenig Gammaharz ab; aus dem Rückstande zieht Aether das Alphaharz, in Weingeist lösliches Betaharz zurücklassend. Diese 3 Harze liefern beim Schmelzen mit Kalihydrat dieselben Producte. Hlasiwetz u. Barth.

a. *Alphaharz.* — Von flüchtigen Bestandtheilen durch Erwärmen zu befreien. Hellbraun. Löst sich nicht in wässrigem Ammoniak oder kohlensaurem Natron, leicht in Kalilauge, Weingeist und Kümmelöl. Seine weingeistige Lösung fällt weingeistigen Bleizucker, nicht weingeistiges essigsaures Kupferoxyd. Unverdorben.

Hält im Mittel 71,85 Proc. C, 7,19 H, 20,96 O, (72,74 C, 7,33 H, 19,93 O, MULDER) im Bleisalz 16,44 Proc. Bleioxyd, nach Abzug desselben 71,90 C, 7,08 H, 21,02 O. VAN DER VLIET.

b. *Betaharz.* -- Der nach dem Ausziehen des Alphaharzes bleibende Rückstand hält Betaharz, eine Verbindung von Alphaharz mit kohlensaurem Natron und die Verunreinigungen der Benzoe. Aus seiner Lösung in kochendem Weingeist fällt beim Erkälten die Verbindung des Alphaharzes mit kohlensaurem Natron nieder, das Filtrat liefert durch Verdunsten das Betaharz, welches man noch mit salzsäurehaltigem Wasser auskocht. VAN DER VLIET. — Löst sich nicht in Aether, leicht in Kalilauge, durch viel Kali fällbar. Verhält sich übrigens wie Alphaharz. UNVERDORBEN. — Hält im Mittel 70,43 Proc. C, 6,70 H, 22,87 O, VAN DER VLIET; 71,41 C, 6,88 H, 21,71 O, MULDER, im Bleisalz 25,46 Proc. Bleioxyd und nach Abzug desselben 71,74 Proc. C, 6,28 H, 21,98 O. VAN DER VLIET.

c. *Gammaharz.* — Wird der Benzoe durch Auskochen mit kohlensaurem Natron entzogen, aus der kochenden Lösung durch Salzsäure gefällt und durch Auskochen mit Wasser gereinigt. — Bildet sich aus Alpha- und Betaharz an feuchter Luft, insofern dieselben dadurch in wässrigem kohlensauren Natron löslich werden. — Löst sich nicht in wässrigem Ammoniak, in Kalilauge, durch mehr Kali fällbar, in Weingeist, schwierig in Aether und Kümmelöl. Verhält sich wie a gegen Bleizucker und essigsaures Kupferoxyd. — Hält 74,44 Proc. C, 8,49 H, 17,07 O, VAN DER VLIET, 73,76 C, 8,57 H, 17,67 O, MULDER, im Bleisalze 31,28 Proc. Bleioxyd. VAN DER VLIET (*J. pr. Chem.* 18, 411; *Ann. Pharm.* 34, 177). UNVERDORBEN (*Pogg.* 17, 179). S. auch FREMY (*Ann. Chim. Phys.* 70, 203), DULONG (*J. Pharm.* 12, 33). Ueber die Formeln der Benzoeharze s. auch LUDWIG (*N. Br. Arch.* 123, 21).

C. *Nach* JOHNSTON. — a. Wird der ausgelesenen Benzoe durch wiederholtes Auskochen mit Wasser, verdünntem und conc. kohlensaurem Kali die Benzoesäure entzogen, so ist der Rückstand rothbraun, völlig in Weingeist und Aether löslich und giebt beim Erhitzen im Röhrchen kein Sublimat von Benzoesäure mehr. Er hält im Mittel 71,61 Proc. C, 7,49 H und 20,90 O, der Formel $C^{40}H^{24}O^{8}$ entsprechend. — b. Ein ähnliches rothbraunes Harz wird durch Kochen der Benzoe mit Kalkmilch, Waschen mit viel kochendem Wasser, Zerlegen des ungelösten Harzkalks mit kochender Salzsäure, Auflösen der abgeschiedenen Harzsäure in Weingeist und Verdunsten erhalten. Es entwickelt beim Erhitzen auf etwa 120° ein flüchtiges Oel und hält 70,00 bis 72,23 Proc. C, 7,38 bis 7,63 H, 22,62 bis 20,14 O = $C^{40}H^{24}O^{8}$ und $C^{40}H^{24}O^{9}$. JOHNSTON. — c. Fällt man die beim Waschen des Harzkalkes zuletzt ablaufenden Lösungen mit Salzsäure, so fallen grauweisse Flocken nieder mit 73,11 Proc. C, 9,21 H und 17,68 O = $C^{40}H^{30}O^{7}$. JOHNSTON.

d. Aus der kalten weingeistigen Benzoelösung fällt conc. Kalilauge, indem die Flüssigkeit dunkler wird, grauen Niederschlag, welcher sich in mehr Kalilauge löst und durch Benzoetinctur wieder gefällt wird. Sammelt man den Niederschlag, wäscht ihn mit kochendem Wasser, welches wenig aufnimmt, löst wieder in verdünnter Kalilauge, fällt mit Salzsäure und wäscht mit heissem Wasser, so wird ein graues Harzpulver erhalten, welches sich aus seinen Lösungen in kochendem Weingeist oder Aether beim Erkalten fast ganz absetzt. Es ist noch ein Gemenge, aus welchem Weingeist einen Theil (mit 71,73 C, 7,33 H, 20,94 O = $C^{40}H^{24}O^{8}$), darauf Aether einen 2. Theil auszieht (mit 71,00 C, 6,77 H, 22,23 O im Mittel = $C^{40}H^{22}O^{9}$). — e. Die beim Ausfällen mit Kali bleibende Lösung scheidet beim Verdünnen mit Wasser wenig Niederschlag ab, nach dessen Entfernung man das Filtrat mit Salzsäure fällt. Der mit heissem Wasser gewaschene Niederschlag wird in Weingeist gelöst und durch Verdunsten wiedererhalten. Er hält nach kürzerem Trocknen bei 93° 73,02 Proc. C, 9,16 H, 17,82 O, bei längerem Trocknen sinkt der Kohlegehalt auf 69,77 Proc.

Aus der weingeistigen Lösung der Benzoe fällt weingeistiger Bleizucker geringen Niederschlag mit 24,86 Proc. Bleioxyd, aus dem Filtrat wird durch Ammoniak mehr Niederschlag mit 41,41 Proc. erhalten. Letzterer kochend mit

Salzsäure zersetzt, liefert ein Harz, welches nach dem Auflösen in Weingeist und Verdunsten 69,17 Proc. C, 7,60 H, 23,23 O hält = $C^{40}H^{26}O^{10}$. JOHNSTON (*Phil. Trans.* 1840, 369). Nach UNVERDORBEN fällt weingeistige Benzoe weingeistigen Bleizucker nicht.

2. *Gelbes Harz aus Botanybai.* — Von *Xanthorrhoea hastilis.* Dunkler rothgelb als Gummigutt, oft mit grüngrauer Rinde; spröde, von glänzendem Bruch, zum grüngelben Pulver zerreiblich; klebt nicht an den Zähnen. Schmeckt herbe und gewürzhaft, riecht angenehm balsamisch. Hält sehr wenig wohlriechendes flüchtiges Oel, ein in Weingeist und Aether, auch in Alkalien, Baryt- und Kalkwasser lösliches Harz, wenig Benzoesäure und Bassorin. LAUGIER (*Ann. Chim.* 76, 265). TROMMSDORFF (*Taschenb.* 1826, 1) unterscheidet 2, WIDMANN (*Repert.* 22, 198) 3 Harze. — Seine Lösung in Aether oder Weingeist lässt beim Verdunsten ein dunkles Harz bei 120° mit 66,98 Proc. C, 5,73 H und 27,29 O (= $C^{40}H^{20}O^{12}$), aus der weingeistigen Lösung durch Wasser auch bei Gegenwart von viel Ammoniak fast ganz fällbar. JOHNSTON (*Phil. Trans.* 1839, 292).

Schmilzt bei mässiger Hitze, *verbrennt* dann mit russender Flamme und Geruch nach Storax. — Bei der *trocknen Destillation* geht viel Carbolsäure als saures schweres Oel und wenig leichtes Oel (kein Umbelliferon, SOMMER) über, welches dem Geruch nach ein Gemenge von Benzin und Cinnamen ist. — *Salpetersäure* wirkt schon in der Kälte heftig und löst das Harz mit dunkelrother Farbe, bei weiterer Zersetzung wird viel Pikrinsäure (V, 681) mit wenig Nitrobenzoesäure und Kleesäure erzeugt. STENHOUSE. — Die braunrothe Lösung des Harzes in wässrigen *Alkalien* scheidet beim Neutralisiren mit Salzsäure eine dunkelbraune spröde Masse ab, während in der sauren Flüssigkeit Zimmtsäure und etwas Benzoesäure gelöst bleiben. STENHOUSE (*Phil. Mag. J.* 28, 440; *Ann. Pharm* 57, 84).

Das Harz giebt an kochendes *Wasser* Benzoesäure und Gummi ab. Es löst sich in kaltem *Vitriolöl* mit hellbrauner Farbe, durch Wasser mit violettrother Farbe fällbar. Es färbt Essigsäure gelb, ohne sich viel zu lösen, löst sich leicht in Weingeist, Aether, einigen flüchtigen Oelen und theilweis in fetten Oelen, stets mit schön gelber Farbe. WIDMANN. LICHTENSTEIN.

2. *Drachenblut.* — Findet sich in 3 verschiedenen Sorten, als orientalisches (von *Calamus Draco* u. a. Arten), als canarisches (von *Dracaena Draco*) und als amerikanisches (von *Pterocarpus Draco*, VIII, 12) im Handel, auch ist von ersterem noch *Sanguis Draconis in baculis*, *in lacrymis* und *in massis* zu unterscheiden. — In Masse rothbraun, als Pulver blutroth, undurchsichtig, spröde, von mattem Bruch. Spec. Gew. 1,196. Geschmack- und geruchlos. Riecht beim Erhitzen nach Benzoe. — Hält Fett, Benzoesäure [HEMPEL (*Ann. Pharm.* 59, 321) fand weder Benzoesäure noch Zimmtsäure], oxalsauren, phosphorsauren Kalk und 90 Proc. rothen Farbstoff, welchen Schwefelsäure aus der weingeistigen Lösung fällen (MELANDRI's *Dracin*, HERBERGER's *Drachenblutstoff*). — Drachenblut löst sich nach MELANDRI (*Br. Arch.* 25, 193) allmählich in warmem Wasser. — Es löst sich meist in Alkalien, HERBERGER, etwas in Kalkwasser, die schön rothen Lösungen werden durch Säuren gelb gefällt. — Löst sich leicht mit Purpurfarbe in Weingeist, in Essigsäure, weniger leicht in Aether, fetten und flüchtigen Oelen (nicht in Ricinusöl, STICKEL), HERBERGER (*Repert.* 37, 17), leicht in Fuselöl, weniger in Amylaldehyd, noch weniger in Baldriansäure und Baldrianmylester. TRAUTWEIN (*Repert.* 91, 29).

Schmilzt bei der trocknen Destillation, giebt bis 210° saures Wasser mit Aceton und Benzoesäure aus, bläht sich auf, entwickelt Kohlensäure, Kohlenoxydgas, dicke weisse Dämpfe und lässt ein schwarzrothes Oel übergehen, während viel Kohle bleibt. Das Oel hält Dracyl (= Toluol, VI, 174 unten), Draconyl [= Styrol, welches beim Rectificiren in Metastyrol, VI, 382, übergeht, HOFMANN u. BLYTH, und sich wohl als Metastyrol im Drachenblut findet, KOVALEWSKY (*Ann. Pharm.* 126, 69)]; nach dem Abdestilliren beider unter 180° lässt es ein öliges Gemisch von Benzoesäure und einem sauerstoffhaltigen Oel übergehen, schwerer als Wasser, an der Luft unter rother und schwarzer

Färbung Benzoesäure und eine eigenthümliche Flüssigkeit bildend. Gélis u. Boudault (*Compt. rend.* 17, 503; *N. J. Pharm.* 4, 274; *Ann. Pharm.* 48, 343. — *Compt. rend.* 19, 505; *N. J. Pharm.* 6, 250).

Drachenblut erhitzt sich beim Erwärmen mit 6 bis 8 Th. *Salpetersäure* von 1,34 spec. Gew. aufs heftigste bis zur völligen Lösung; dabei wird Oxalsäure, vielleicht mit einer Spur Pikrinsäure gebildet. — Verdünnt man die Salpetersäure mit einem gleichen Maass Wasser, so löst sich das Drachenblut bei gelindem Sieden allmählich, wobei nach Nitrobenzol und Blausäure riechender Dampf übergeht, eine nicht flüchtige, pulvrige Säure und eine sublimirbare Säure, wohl Nitrobenzoesäure gebildet wird. Blumenau (*Ann. Pharm.* 67, 127). Auch Böttger u. Will (*Ann. Pharm.* 58, 274) erhielten mit Salpetersäure nur Benzoesäure, keine Styphninsäure. — Weingeistiges Drachenblut reducirt *salpetersaures Silberoxyd* beim Stehen. Johnston. — Beim Schmelzen mit *Kalihydrat* werden Phloroglucin und Protocatechusäure erhalten. Hlasiwetz u. Pfaundler (*Wien. Acad. Ber.* 50. 52). Später erhielten Hlasiwetz u. Barth folgende Resultate. Durch Auflösen in Weingeist, Abdestilliren der Tinctur und Ausfällen des Rückstandes mit Wasser gereinigtes Drachenblut lieferte beim Schmelzen mit Kalihydrat 1. Essigsäure (ohne Buttersäure oder Metacetsäure), 2. Benzoesäure, 3. Paraoxybenzoesäure, $= C^{14}H^{6}O^{6}$, 4. eine Verbindung von Paraoxybenzoesäure mit Protocatechusäure nach gleichen Atomen, 5. Phloroglucin, 6. eine schwerlösliche Säure $C^{18}H^{8}O^{10}$, welche auch aus Benzoe (VII, 1795) erhalten wird, 7. Oxalsäure und 8. wenig mikroskopische Nadeln, von einer der Formel $C^{16}H^{10}O^{6}$ entsprechenden Zusammensetzung. Drachenblut in Stücken und solches in Stangen lieferte dieselben Producte, aber nach verschiedenen Mengen, indem entweder viel Phloroglucin und dann wenig Paraoxybenzoesäure, oder wenig Phloroglucin, aber viel freie und mit Protocatechusäure verbundene Paraoxybenzoesäure erhalten wurden. Hlasiwetz u. Barth (*Ann. Pharm.* 134, 283).

Johnston (*Phil. Trans.* 1839, 134; 1840, 384) untersuchte reineres und mit vegetabilischen Resten gemengtes Drachenblut.

1. Wird das reinere, in Stangen vorkommende Drachenblut mit Weingeist digerirt und das Filtrat im Wasserbade verdunstet, so bleibt ein fast schwarzer, in dünnen Schichten mit lebhaft rother Farbe durchscheinender Rückstand, zum dunkelrothen Pulver zerreiblich. Derselbe bläht sich nach dem Verdunsten der Lösung bei 82° auf, wenn er auf 100° erhitzt wird, und giebt adstringirend riechende Dämpfe aus; bei 93° verliert er in 12 Stunden allen Weingeist oder Aether; und löst sich auch nach dem Trocknen bei 138° noch völlig in Weingeist (Analysen a—c). — 2. Wird dasselbe Drachenblut in Aether gelöst und das Filtrat verdunstet, so zeigt der Rückstand die gleiche Zusammensetzung d, mag er 12 Stunden bei 66 oder 88°, oder 6 Stunden bei 100° getrocknet sein. — 3. Das in grossen Stücken vorkommende, mit vegetabilischen Resten gemengte, aber wohl weniger durch künstliche Operationen veränderte Drachenblut giebt an Weingeist das Harz e, an Aether das Harz f ab, beide nach 12-stündigem Trocknen bei 88° analysirt. Diese Harze sind $C^{40}H^{21}O^{8}$ oder $C^{40}H^{20}O^{8}$.

Analysen von Johnston.

	a. Bei 100°.	b. Bei 104°.	c. Bei 138°.	d.	e.	f.
C	70,93	70,80	72,35	72,15	73,16	72,91
H	5,98	6,11	6,21	6,10	6,40	6,66
O	23,09	23,09	21,44	21,75	20,44	20,43
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

3. *Peruvianischer Balsam.* — Von *Myroxylon peruiferum.* Findet sich als fester und flüssiger im Handel. Dunkelrothbraun, durchsichtig, von Syrupdicke, 1,15 Lichtenberg, Stoltze, 1,1475 spec. Gew. Brandes u. Reiche. Riecht vanilleartig, schmeckt anfangs mild, dann bitter gewürzhaft, auf der Zunge und

im Schlunde prickelnd. Veranlasst eingenommen die Bildung von Hippursäure, auch färbt sich der Harn beim Erhitzen mit Salzsäure blutroth. Wöhler u. Frerichs (*Ann. Pharm.* 65, 389).

Hält als Gemengtheile Cinnameïn (VI, 638), häufig auch Styracin (VI, 641), Zimmtsäure (VI, 624), ein leicht lösliches und ein in Weingeist schwer lösliches Harz, auch in Wasser löslichen Extractivstoff.

Der Balsam setzt bei langem Stehen Zimmtsäurekrystalle ab (VI, 625). — Er entwickelt beim Destilliren mit Wasser kein, Scharling, oder nur sehr wenig flüchtiges Oel. Lichtenberg. — Beim Erhitzen auf 100° wird nur eine Spur Oel und Säure erhalten, bei 287° siedet der Balsam, lässt gelbes, dann braunes Oel, nebst etwas Säure, Wasser, kohlensaures und brennbares Gas übergehen. Lichtenberg. Bei der trocknen Destillation werden Wasser, Oel und viel Zimmtsäure erhalten. Scharling. — Der Balsam brennt ohne Docht erst bei starker Hitze, mit Docht leicht mit lebhafter russender Flamme. — Löst sich in Salpetersäure unter heftiger Einwirkung und Blausäurebildung. Hatschett. — Bildet mit kaltem Vitriolöl unter Erhitzung und Entwicklung von schwefliger Säure ein dunkelbraunrothes Gemisch, aus dem beim Erhitzen Benzoesäure sublimirt. Stoltze. Hatschett. — Tropft man Perubalsam in kochende conc. Chlorzinklösung, so gehen Wasser, wenig Zimmtsäure, ein leichtes und ein schweres braunes brenzliches Oel über, welche an Wasser Zimmtsäure abgeben. Scharling.

Schüttelt man Perubalsam mit conc. Kalilauge, so wird eine feste Seife erhalten, deren Lösung in Wasser sich in zwei Schichten theilt; die obere braungelbe, das *Perubalsamöl* von Stoltze, hält Cinnameïn (und Styracin), die untere zimmtsaures Kali und Harz. Plantamour u. A. Beim Destilliren der unterstehenden Lauge wird kaum noch flüchtiges Oel erhalten. Scharling. — Destillirt man ein Gemenge von 1 Th. Perubalsam mit 2 bis 3 Th. Kalilauge von 1,3 spec. Gew. nach 24-stündigem Stehen, so werden Wasser, ein schweres und ein leichtes Oel erhalten. a. Das schwere Oel, von 1,03 spec. Gew. bei 14°, siedet unter Zersetzung bei 205° und erstarrt bei — 15° nicht. Es riecht schwach, nach längerem Stehen gewürzhaft, erstarrt beim Zusammenbringen mit Schwefelkohlenstoff und Kalihydrat und ist nach Scharling als Zimmtvinester, nach Kr. (*Ann. Pharm.* 107, 208) als Benzalkohol zu betrachten. — b. Das leichte Oel von 180° Siedpunct riecht nach Anis, schmeckt süss gewürzhaft und gesteht bei — 15° nicht. Mit Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff erstarrt es, wohl wegen Gehalt an a. Scharling (*Ann. Pharm.* 74, 230). Hier scheint ein Gemenge von Benzalkohol mit Toluol vorzuliegen. Kr. — Wässrige kohlensaure Alkalien entziehen dem Balsam Zimmtsäure.

Der Balsam mischt sich mit absolutem Weingeist nach allen Verhältnissen, Pfaff; nur dass sich noch Spuren des schwerlöslichen Harzes und Extractivstoff absetzen; er löst sich in schwächerem Weingeist unter Abscheidung des schwerlöslichen Harzes. Stoltze. Weingeistiges Kali fällt aus der Lösung in Weingeist Harzkali, während zimmtsaures Kali und durch Wasser fällbares Cinnameïn gelöst bleiben. Fremy. Absoluter Aether nimmt Zimmtsäure, Cinnameïn und leicht lösliches Harz auf. Stoltze. Fuselöl und Amylaldehyd lösen den Balsam völlig, Baldriansäure und Baldrianmylester unter starker Trübung. Trautwein (*Repert.* 91, 29). Steinöl zieht unreines Cinnameïn aus. Fremy. — Der Balsam mischt sich mit $^1/_3$ Terpenthinöl, bei mehr Oel erfolgt Scheidung in 2 Schichten. Stoltze. — Mandelöl löst die Hälfte des Balsams. Pfaff. — Stoltze (*Berl. Jahrb.* 25, 2, 24). Plantamour (*Ann. Pharm.* 27, 329; 30, 341). Fremy (*Ann. Chim. Phys.* 70, 180). Scharling (*Ann. Pharm.* 74, 230; 97, 168). Die von Richter (*J. pr. Chem.* 13, 167) aus Perubalsam erhaltenen 8 Stoffe scheinen mit den bekannten einerlei oder Gemenge zu sein.

Das *Harz des Perubalsams* ist mit dem des Tolubalsams und der Benzoe einerlei (VI, 645). Fremy. Es liefert, wenn es mit Bimsstein gemengt der trocknen Destillation unterworfen wird, Benzoesäure, Wasser und ein Oel, aus Styrol oder Aehnlichem (VI, 376), Benzoeformester und Carbolsäure bestehend. Scharling.

Das *schwerlösliche Harz* bleibt bei wiederholtem Behandeln des Balsams mit kaltem Weingeist von 75 Proc. ungelöst zurück. Es ist schwarzbraun, zerreiblich, geruch- und geschmacklos, neutral, bei mässiger Hitze mit Benzoegeruch schmelzbar. Löst sich in Vitriolöl mit kermesinrother Farbe, in heisser conc. Kalilauge, durch Säuren fällbar. Seine heisse weingeistige Lösung fällt aus Bleizucker in Essigsäure löslichen Niederschlag. Das Harz löst sich wenig in heisser conc. Essigsäure, nicht in Aether, Terpenthinöl und Baumöl. STOLTZE.

Um das *leicht lösliche Harz* zu erhalten, neutralisirt man die Lösung des Balsams in 6 Th. Weingeist mit kohlensaurem Natron, verdünnt mit Wasser und engt ein, wo sich 3 Schichten bilden. Man entfernt die obere wässrige, wäscht die unteren, löst sie nochmals in Weingeist, verdunstet wieder und löst den Rückstand in 12 Th. warmem Olivenöl, welches beim Erkalten das Balsamöl gelöst behält, das Harz in Flocken ausscheidet. Diese werden durch Lösen in Weingeist gereinigt. Dunkelbraune, geruch- und geschmacklose, in dünnen Lagen durchsichtige Masse, unter 100° schmelzbar. Löst sich in kaltem Vitriolöl mit dunkelvioletter Farbe. Die weingeistige Lösung wird durch Bleizucker grau gefällt, welche Fällung sich in Essigsäure auflöst, durch salzsaures Eisenoxyd dunkelgrün gefärbt. — Das Harz löst sich leicht in conc. Essigsäure, leicht in starkem Weingeist, nicht in Aether, kaltem Terpenthinöl und Olivenöl. Es wird aus der weingeistigen Lösung durch Leim in grauen Flocken gefällt. STOLTZE.

Der in Kürbisschalen eingeführte *getrocknete Perubalsam* ist rothgelb, zerreiblich und hält flüchtiges Oel, Benzoesäure, sowie ein in heisser verdünnter Kalilauge, in Weingeist und Aether lösliches Harz. TROMMSDORFF (*N. Tr.* 2, 1, 80).

Das aus dem Perubalsambaum ausschwitzende Gummiharz hält 77,4 Proc. Harz, 17,1 Proc. Gummi, auch Holzfaser, Wasser und wenig flüchtiges Oel. Das Harz ist unkrystallisirbar, in weingeistiger Lösung schwach Lackmus röthend. ATTFIELD (*Pharm. J. Trans.* (2) 5, 248; *Lieb. Kopp* 1863, 557).

4. *Flüssiger Storax.* — Der amerikanische von *Liquidambar styraciflua*, der orientalische von *Liquidambar Altingia*. — Grüngrau, honigdick, wohlriechend. Erhärtet an der Luft. Liefert beim Destilliren kohlensaures und brennbares Gas, saures Wasser, Benzoesäure (oder Zimmtsäure?); gefärbtes erstarrendes Oel und Kohle. Tritt an Wasser oder Kalkmilch Benzoesäure (Zimmtsäure?) ab. — Löst sich in Vitriolöl mit brauner Farbe, durch Wasser in weissen Flocken fällbar. DULONG. — Liefert mit überschüssiger Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. viel Benzoesäure und wenig Pikrinsäure. BÖTTGER u. WILL (*Ann. Pharm.* 58, 274). — Löst sich in 4 Th. Weingeist mit brauner Farbe, bis auf Verunreinigungen. BOUILLON-LAGRANGE.

Der flüssige Storax ist ein Gemenge von Styrol (VI, 376), Zimmtsäure (VI, 624), Harzen und Styracin (VI, 641), welches sich zum Theil als saures zimmtsaures Styracin (VI, 644) im Storax findet. a. Das Styrol wird durch Destilliren mit Wasser und kohlensaurem Natron in wechselnder Menge erhalten, da es sich beim Aufbewahren des Storax in nicht flüchtiges verwandelt. SIMON. — b. Die beim Destilliren mit Wasser (ohne kohlens. Natron) zurückbleibende Flüssigkeit setzt beim Einengen saures zimmtsaures Styracin ab. —. c. Das Harz, welches beim Destilliren mit wässrigem kohlensauren Natron zurückbleibt, löst sich theils in Weingeist, theils in Aether, seine weingeistige Lösung setzt Styracin ab. Destillirt man dasselbe vor Abscheidung des Styracins mit Natronlauge und Wasser, so wird Styraçon (VI, 613) erhalten. SIMON.

Der Storax hält Metastyrol. KOVALEWSKY. Wird das Styrol durch Destilliren mit Wasser, die Zimmtsäure durch Behandeln des Rückstandes mit Natronlauge entfernt und das Ungelöste mit Weingeist wiederholt gewaschen, so bleibt ein festes schwarzes Harz, welches beim Destilliren aus dem Metastyrol erzeugtes Styrol übergehen läst, 1,6 bis 2,8 Proc. des flüssigen Storax betragend. KOVALEWSKY (*Ann. Pharm.* 120, 66).

Der frische *Storax liquida* ist gelb, bei 15° von Copaivabalsamdicke, in der Kälte steifer, schwerer als Wasser und lackmusröthend. Löst sich zu ³/₄ in

Weingeist, unter Rücklassung von Krystallen, nach jedem Verhältniss in Aether. Hält flüchtiges Oel, eine mit dem Wasser übergehende wachsartige Substanz, welche durch Aether dem Wasser entzogen wird, Benzoesäure, Styracin, ein weiches Harz, gelben Farbstoff und eine vom Styracin verschiedene krystallische Materie. Destillirt man den Storax anhaltend mit Wasser, filtrirt die rückständige Flüssigkeit vom Harz ab und verdunstet, so setzen sich Krystallkugeln ab, welche man mit kaltem Wasser wäscht und mit 12 Th. kaltem Wasser zerreibt. Das Ungelöste, in kochendem Wasser gelöst, scheidet beim Erkalten fast farblose Krystalle ab, welche durch Behandeln mit Thierkohle ganz weiss werden. Es sind mikroskopische 4-seitige Pyramiden, neutral, weiss und glänzend, von Melilotengeruch, auf glühenden Kohlen verdampfend, also vielleicht dem Coumarin verwandt. Bonastre (*J. Pharm.* 17, 345; *N. Tr.* 24, 2, 236).

5. *Fester Storax.* — Aus *Styrax officinalis.* Entweder in gelben durchscheinenden erbsengrossen Körnern von Wachsweiche (*St. in granis*), oder in braunen, gelben oder weissen, zusammengeflossenen, in der Wärme klebrigen Stücken (*St. in massis*); oder in braunen, aus Storax, Sägespänen und anderen Unreinigkeiten gemengten Kuchen (*Scobs storacina, Storax Calamita*). Sehr wohlriechend. Schmeckt brennend. Entwickelt beim Destilliren mit Wasser erst dann sein Oel, wenn alles Wasser übergegangen ist; das Oel ist anfangs dünnflüssig, dann butterartig, brenzlich und benzoesäurehaltig. Neumann. Giebt mit Vitriolöl eine rothe Lösung, aus welcher Wasser rothe Flocken fällt. Dulong. In Weingeist löslich. — Hält Styracin, unkrystallisirbares Weichharz, Farbstoff und Benzoesäure; letztere lässt sich durch Kochen mit Kalk, nicht durch kochendes Wasser ausziehen; auch röthet der wässrige Absud Lackmus nicht. Lepage (*J. chim. med.* 18, 727).

Der feste *Storax von Bogota* hält leicht lösliches Harz, Benzoesäure, bitteren Extractivstoff und 40 Proc. Holzfaser. Bonastre (*J. Pharm.* 16, 88; *N. Tr.* 21, 2, 242).

Storax calamita von 1785 war sehr leicht, zwischen den Fingern zerbröckelnd, rothbraun, von Benzoegeruch und schien fast ganz aus Benzoesäurenadeln und gelben Harzstücken zu bestehen. Lässt beim Erhitzen Benzoesäure sublimiren, beim Destilliren mit Wasser milchiges Destillat übergehen, dem Aether Stearopten entzieht. Das rückständige Wasser setzt beim Eindampfen Krystalle ab und lässt ein dunkelgelbes Gummi. Mit dem ungelösten Theil bildet Weingeist eine braunrothe Tinctur, Benzoesäure (Zimmtsäure?) und Harze haltend, es bleibt Holzfaser ungelöst. — Dieselben Bestandtheile, doch auch Ammoniak und Kautschuk halten der röthliche dichte und der braune körnige Storax calamita des Handels, welche demnach nicht als Kunstproducte zu betrachten sind. Reinsch (*Repert.* 63, 289).

6. *Tolubalsam.* — Von *Myrospermum toluiferum* oder *frutescens.* Im frischen Zustande gelblich bis hellrothbraun, von Terpenthindicke (*weisser Tolubalsam*); wird beim Aufbewahren hart, rothbraun (*schwarzer Tolubalsam*) und trocknet an der Luft zur spröden festen Harzmasse aus (*trockner Tolubalsam*). — Es sind zu unterscheiden 1. der gewöhnliche Tolubalsam von Carthagena. Rothgelb, nicht ganz durchsichtig, körnig oder krystallisch, in der Kälte spröde, im Munde erweichend. 2. Der terpenthinartige von Brasilien, welcher längere Zeit der Luft ausgesetzt fester wird als 1. Er giebt an warmes Wasser Zimmtsäure ab. St. Martin (*Pharm. Viertelj.* 14, 110). — Tolubalsam von *Santa Fe de Bogota* ist sehr weich, hält wenig Benzoesäure und giebt beim Destilliren ein flüssiges balsamisches Oel, zum Theil leichter als Wasser. Bonastre (*J. Pharm.* 19, 676; *Ann. Pharm.* 10, 128.

Tolubalsam riecht angenehm, schmeckt erwärmend, süsslich und beissend. — Auf einem Teller der Luft ausgesetzt wird er allmählich trocken, krystallisch und reicher an Säure. Guibourt. Scharling. — Löst sich in Vitriolöl mit rother Farbe; in Salpetersäure unter Entwicklung von Blausäure, und liefert beim Destilliren damit Benzoesäure, nebst Hatchett's künstlichem Gerbstoff. — Geht beim Kochen oder Digeriren mit wässrigem kohlensauren Natron in eine

spröde Masse über, welche sich an der Luft röthet. — Löst sich selbst beim Erwärmen nicht ganz in Kalilauge von 1,06 spec. Gew., aber in solcher von 1,17 ohne Oel (oder Cinnameïn) abzuscheiden; Kalilauge von 1,27 bildet eine klare Lösung, welche dann zur festen Masse erstarrt. Scharling. — Löst sich in 6 Th. Weingeist, Planche, schwieriger in Aether und flüchtigen Oelen, nicht ganz in fettem Oel.

Der Tolubalsam ist ein Gemenge von wenig flüchtigem Oel, freier Säure und Harz. a. Das flüchtige Oel, durch Destilliren mit Wasser zu erhalten, hält Tolen (VII, 289), Benzoesäure und Cinnameïn (VI, 638), auch einen bei 180° siedenden Antheil mit 84,9 Proc. C, 11,83 H und 3,27 O, vielleicht ein Hydrat des Tolens. Deville. Auch Fremy erhielt durch Auflösen des Balsams in verdünnter Kalilauge, wobei es sich als Oel abschied, Cinnameïn, dessen Gegenwart im Tolubalsam Scharling bestreitet. — b. Die Säure des Balsams ist Zimmtsäure, Fremy, ein Gemenge von Benzoesäure und Zimmtsäure, Deville; auch ist die Benzoesäure nicht, wie Kopp will, durch Alkalien aus den Harzen erzeugt, sondern durch kohlensaures Natron auszuziehen und durch Wasserdampf von 170° abzudestilliren. Scharling.

c. Ueber die *Harze des Tolubalsams* s. VI, 646. Kopp's Alphaharz scheint nichts Eigenthümliches zu sein; aber wird der beim Destilliren von Tolubalsam in überhitztem Wasserdampfe bleibende Rückstand mit schwachem und starkem Weingeist behandelt, so bleibt ein in Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff und Terpenthinöl fast unlöslicher, in Kalilauge meist löslicher Antheil, aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure als Gallerte fällbar, welche wie das Betaharz (VI, 646 unten) zusammengesetzt ist. Scharling.

Unterwirft man den vom flüchtigen Oel befreiten und durch Erhitzen entwässerten Balsam der trocknen Destillation, so wird ein farbloses zähes Destillat erhalten, welches dann krystallisch erstarrt, Toluol (VI, 173), Benzoeformester [nach Scharling, nach Deville Benzoevinester (VI, 47)], Benzoesäure und wenig Zimmtsäure hält; bei fortgesetztem Destilliren tritt eine Zeit lang lebhaftes Aufblähen ein, dann gehen bei ruhigem Kochen Wasser und ein schweres, dünnflüssiges Oel über, während Kohlenoxydgas und Kohlensäure entweichen, Kohle zurückbleibt. Deville. Der durch kohlensaures Natron von Säure befreite Balsam löst sich in kochender conc. Natronlauge zur braunen Flüssigkeit, welche beim Erkalten körnig erstarrt, sich völlig in Wasser löst und beim Destilliren Toluol liefert. Kopp. — Destillirt man das Harz des Tolubalsams mit grobgepulvertem Bimsstein, so werden 31 Proc. saures braunes Oel erhalten, ein Gemenge von Benzoeformester, Toluol und Carbolsäure. Scharling. — Fremy (*Ann. Chim. Phys.* 70, 201); H. Deville (*N. Ann. Chim. Phys.* 3, 151); E. Kopp (*Compt. chim.* 1849, 145); Scharling (*Ann. Pharm.* 97, 68).

7. *Meccabalsam.* — Abstammung (VII, 346). Dünnflüssig, blassgelb, von 0,95 spec. Gew. Riecht angenehm, nach längerem Stehen an der Luft terpenthinartig; schmeckt bitter und erwärmend. Wird an der Luft sehr rasch dick, zähe und spec. schwerer. Löst sich leicht in Weingeist und Aether.

Liefert beim Destilliren mit Wasser flüchtiges Oel (VII, 346), wässriges sehr bitteres Decoct, ein in kaltem Weingeist lösliches und ein 2. darin unlösliches Harz. Mancher Balsam hält auch Gummi. — Das *lösliche Harz* ist weich, sauer reagirend, unlöslich in wässrigem Ammoniak, durch Kochen mit Salpetersäure nur in kleiner Menge zu lösen; auch bildet es mit gleichviel Kalihydrat und Wasser nur eine unvollkommene Verbindung. — Das *unlösliche Harz* ist ziemlich fest, weissgrau, ohne Geruch und Geschmack, schwierig in der Wärme erweichend. Es löst sich sehr wenig in kochendem Weingeist, aus dem es beim Erkalten in weissen Flocken niederfällt, leicht in Aether. Bonastre (*J. Pharm.* 18, 98; *Ann. Pharm.* 3, 147.) — Trommsdorff (*N. Tr.* 16, 1, 76) erhielt durch Auskochen des Balsams erst mit Wasser, dann mit absolutem Weingeist einen gelbbraunen weichen zähen Rückstand ohne Geruch und Geschmack, der in der Wärme allmählich austrocknete, bei 100 bis 110° schmolz, in stärkerer Hitze saure und gewürzhafte Dämpfe ausgab und mit heller Flamme verbrannte.

Er schwillt in kalter conc., auch in heisser verdünnter Salpetersäure auf, löst sich nicht in Ammoniak oder kochender Kalilauge, leicht in warmen flüchtigen und fetten Oelen und zertheilt sich in kochendem absoluten Weingeist ohne sich zu lösen. — Der vom absoluten Weingeist aufgenommene Theil des Meccabalsams bleibt beim Verdunsten als zerreibliche durchsichtige honiggelbe Masse von 1,33 spec. Gew. zurück, welche bei 44° erweicht, bei 92° dünnflüssig wird. Sie liefert bei der trocknen Destillation gelbes Oel, wenig Wasser und wenig brennbares Gas, während dunkles sprödes Harz bleibt. Mit Salpetersäure von 1,55 spec. Gew. werden Oxalsäure und gelbe Producte, mit kaltem Vitriolöl wird eine braunrothe Lösung erhalten; Ammoniak, Kalilauge lösen nicht, kalter absoluter Weingeist und kalter Aether wenig, leichter lösen beide beim Erwärmen, oder warme flüchtige und fette Oele. TROMMSDORFF. — VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 69, 221).

Meccabalsam aus einem ägyptischen Grabe war fest, schmelzbar und hielt Krystalle beigemengt. Beim Destilliren mit Wasser wurde Essigsäure, kein flüchtiges Oel, auch keine Benzoesäure erhalten. Der mit Wasser ausgekochte Balsam ist durch Weingeist in 2 Harze zerlegbar, auch lösen sich die Krystalle in Weingeist. Letztere sind blumenkohlartig, schwach sauer, fast geschmacklos, erst bei mehr als 90° schmelzbar und nicht sublimirbar. BONASTRE (*J. Pharm.* 18, 336).

Der von den Philippinen stammende Balsam von *Lançon* oder *Laudsome* zerfällt in der Ruhe in eine obere gelbe und eine untere trübe Schicht, nicht mit einander mischbar. Er ist fester als Copaivabalsam, flüssiger als venetianischer Terpenthin und löst sich in kaltem Weingeist bis auf einen weissen Rückstand. — Beim Destilliren mit Wasser werden 20 Proc. flüchtiges Oel (VII, 341) und ein weicher Rückstand erhalten, aus dem kalter Weingeist von 36° ein Harz aufnimmt, während das andere zurückbleibt. — Das lösliche Harz ist durchsichtig, schwierig verseifbar und schwierig durch Salpetersäure, welche es rothviolett färbt, zu zerlegen. — Das unlösliche Harz, durch Auflösen in Aether und Verdunsten für sich erhalten, ist amorph, geruchlos, geschmacklos und unlöslich in Alkalien. Er färbt sich wegen Gehalt an flüchtigem Oel mit Salpetersäure beim Erwärmen schwach rosenroth. BONASTRE (*J. Pharm.* 15, 662; *N. Tr.* 21, 2, 215).

Der Balsam der *Hedwigia balsamifera* oder *Bursera balsamifera* fliesst aus dem Bast des Baumes aus. 30 Jahre alter Balsam ist dunkelroth, weich, zähe, stark an den Fingern klebend; riecht terpenthinartig, schmeckt brennend und bitter. Hält ein weiches, in Weingeist leicht lösliches, ein in kaltem Weingeist unlösliches Hartharz, flüchtiges Oel (VII, 336), Bitterstoff, Zucker, Kalk und Kalisalze. BONASTRE (*J. Pharm.* 12, 485; *Repert.* 26, 134).

Ueber den benzoesäurehaltigen Balsam von *Terminalia vernix* (*Vernis de la Chine*) s. MACAIRE-PRINSEP (*J. Pharm.* 15, 525; *N. Tr.* 21, 1, 107).

Stearopten aus Cassiaöl.

ROCHLEDER u. SCHWARZ. *Wien. Acad. Ber.* 5, 77; *J. pr. Chem.* 51, 432; *Lieb. Kopp* 1850, 509. — *Wien. Acad. Ber.* 12, 192; *J. pr. Chem.* 63, 129: *Pharm. Centr.* 1854, 701; *Lieb. Kopp* 1854, 590.

Aus Zimmtöl (VI, 614) abgesetzte, theils farblose, theils gelbe Krystallmassen wurden durch Umkrystallisiren aus möglichst wenig Weingeist als farb- und geruchlose stark glänzende, spröde Säulen erhalten, welche beim Erhitzen zum farblosen, stark lichtbrechenden Oel schmolzen, bei stärkerem Erhitzen destillirend und beim Erkalten zur gelben blättrigen Masse erstarrend.

Die Krystalle halten im Mittel 75,20 Proc. C, 6,83 H, 17,97 O, woraus ROCHLEDER die Formel $C^{36}H^{20}O^{6}$, später $C^{54}H^{30}O^{10}$ ableitet. — Sie werden durch Salpetersäure in eine stickstoffhaltige Säure vom Verhalten der Nitrobenzoesäure,

aber mit 45,48 Proc. C, 3,95 H (vielleicht $C^{14}H^{7}XO^{6}$) verwandelt. — Ammoniak bildet aus dem Stearopten ein stickstoffhaltiges Product; Kalilauge beim Destilliren ein flüchtiges Oel mit 69,63 Proc. C, 6,18 H und 24,29 O, nebst wenig braunem Harz.

Kocht man das Stearopten mit wässrigem 2-fach-schwefligsauren Natron 5 Minuten, so schmilzt es zum Oel, färbt die Lösung gelb und löst sich beim Erkälten bis auf beigemengtes Harz. Aus dem Filtrat scheiden sich Krystalle von Benzhydrolsäure, nach deren Entfernung aus dem Filtrat Benzhydrol erhalten wird, a. beim Kochen der Lösung als aufschwimmendes, dann erstarrendes Oel, b. auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure.

Die *Benzhydrolsäure*, durch Auflösen in Kalkwasser und Fällen mit Salzsäure gereinigt, bildet farblose oder gelbliche Krystallflocken, die im Vacuum Wasser verlieren. — Das *Benzhydrol* (verschieden von Benzhydrol LINNEMANN's, einem beim Behandeln von Benzophenon mit Natriumamalgam entstehenden Product), hat [nach a und b (oben) erhalten] die Zusammensetzung a und b, mehrere Stunden bei 100° geschmolzen und erkältet, erstarrt es zur Krystallmasse c. Es färbt sich an der Luft gelb bis schwarz.

Analysen von ROCHLEDER u. SCHWARZ.

	Benzhydrolsäure.		Benzhydrol.		
	Lufttrocken (a).	Im Vacuum (b).	a.	b.	c.
C	71,28	72,84	74,63	75,66	72,57
H	6,23	6,25	6,45	6,45	6,34
O	22,49	20,91	18,92	17,89	21,09
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

ROCHLEDER giebt folg. Formeln: für Benzhydrolsäure a und Benzhydrol c = $C^{42}H^{21}O^{9}$, für die Säure b = $C^{42}H^{22}O^{10}$, für Benzhydrol a und b = $C^{42}H^{22}O^{8}$ und $C^{28}H^{14}O^{5}$.

Fällt man die mit Salpetersäure neutralisirte Lösung von Benzhydrolsäure in Kalkwasser mit Silbersalpeter, so werden weisse Flocken des Silbersalzes mit 55,14 C, 4,58 H, 17,50 O und 22,78 AgO erhalten. — Auch bildet das Benzhydrol mit 2-fach-schwefligsaurem Natron eine Verbindung, welche 20,13 Proc. Natron und 32,42 Proc. Kohle hält.

B. *Benzoesäurefreie Harze.*

1. *Alouchiharz.* — Von einem auf Madagaskar wachsenden Baume. Aussen schmutzigweiss, innen schwärzlich marmorirt, undurchsichtig, fest, zerreiblich, riecht stark gewürzhaft, dem Pfeffer ähnlich, schmeckt bitter. Hält flüchtiges Oel, leicht in Weingeist lösliches Harz, darin schwer lösliches, freie Säure, Ammoniaksalz, extractiven Bitterstoff und Verunreinigungen.

Das *schwerlösliche Harz* findet sich zu 20,45 Proc. im rohen Harze. Man wäscht wiederholt mit kaltem Weingeist aus, kocht den Rückstand mit Weingeist und filtrirt, wo sich das schwerlösliche Harz aus dem Filtrat in Flocken scheidet. — Sehr feine, leichte, perlglänzende, kugeligstrahlig vereinigte Nadeln, rauh anzufühlen und phosphorescirend. Schmilzt in der Hitze und verdampft mit Harzgeruch, ohne dass sich bei Vorsicht der Rückstand färbt; sublimirt dabei in kleinen Blättchen. Löst sich nicht in kochender Natronlauge, wenig in kochendem Weingeist, leichter in Aether. BONASTRE (*J. Pharm.* 9, 180; 10, 1). S. auch VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 72, 299).

2. *Ammoniakharz.* — Von *Dorema armeniacum.* Gelbweisse, durchscheinende, in der Kälte zerreibliche Stücke von muscheligem fettglänzendem Bruch. Riecht widrig, schmeckt schwach bitter und scharf, röthet in Weingeist gelöst Lackmus. Hält ein sprödes, in Alkalien und Weingeist lösliches Harz, Gummi, Bassorin und wasserhelles leichtes Oel, auch Holzfaser und Sand. Erzeugt mit

Wasser eine Milch. Buchholz. Schmilzt bei der trocknen Destillation nicht, liefert kein Umbelliferon, Sommer, aber nach Braconnot (*Ann. Chim.* 68, 69) ammoniakalische Producte. — Bildet mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. Styphninsäure (V, 693), keine andere Säure. Böttger u. Will. In Salpetersäure von 1,85 spec. Gew. löst es sich nach kurzem Kochen, die Lösung scheidet mit Wasser, dann noch beim Einengen und Wiederauflösen weiches gelbes Harz aus, während Camphresinsäure, $C^{20}H^{14}O^{14}$ gelöst bleibt. Schwanert (*Ann. Pharm.* 128, 123). — Beim Schmelzen mit Kalihydrat werden Protocatechusäure und Resorcin (VII, 1666) erhalten. Hlasiwetz u. Barth.

Käufliches Ammoniakgummi nimmt beim Uebergiessen mit kaltem Weingeist von 0,83 spec. Gew. wenig an Volum ab, aber liefert eine blassgelbe Lösung, bei deren Verdunsten ein klares, fast farbloses Harz vom Geruch des Gummis bleibt, welches bei 100° sich gelb färbt und seinen Geruch theilweis verliert. Es ist leicht schmelzbar, aus der weingeistigen Lösung durch Bleizucker als weisser Niederschlag fällbar und hält im Mittel 70,95 C, 7,59 H und 21,46 O, der Formel $C^{40}H^{25}O^{9}$ entsprechend. Beim Erhitzen auf 131° wird es dickflüssiger und dunkler, ohne zu schäumen oder sichtbare Dämpfe zu entwickeln, aber hält etwa 1 Proc. C mehr. Johnston (*Phil. Trans.* 1840, 350).

3. *Animeharz.* — Das von *Hymenaea Courbaril* ist gelb, durchscheinend, von 1,028 bis 1,03 spec. Gew., im Munde erweichend. Schmeckt dem Mastix ähnlich, riecht besonders beim Erwärmen. Röthet in Weingeist gelöst Lackmus. — Liefert bei der trocknen Destillation kein Umbelliferon. Sommer. Hält flüchtiges Oel (VII, 330), leicht lösliches und schwerlösliches Harz, welches letztere beim Behandeln mit Weingeist zurückbleibt. Löst sich in warmem wässerigen Ammoniak. Paoli (*Brugn. Giorn.* 16, 187 u. 325; *N. Tr.* 9, 1, 40 und 61). Kalter Weingeist nimmt aus Anime Oel und ein amorphes Harz, wohl Pininsäure auf, der Rückstand in kochendem Weingeist gelöst, setzt beim Erkalten sehr zarte Nadeln als leichte Flocken ab, welche 83,02 Proc. C, 11,50 H, 5,48 O halten = $C^{40}H^{33}O$. Laurent (*Ann. Chim. Phys.* 66, 314). Anime löst sich in Benzol, Mansfield, theilweis in Kreosot. Reichenbach. Ueber andere Arten Anime s. Paoli, Mansini (*J. Pharm.* 27, 752), Hancock (*Ed. N. J. of Sc.* 1, 240), Guibourt (*Rév. scient.* 16, 177).

4. Harz von Arbol-a-Brea.

Maujean. *J. Pharm.* 9, 45.
Bonastre. *J. Pharm.* 10, 199.
Dumas. *J. Chim. méd.* 21, 309; *J. Pharm.* 21, 193; *Ann. Pharm.* 15, 160; *J. pr. Chem.* 4, 436.
Baup. *N. J. Pharm.* 20, 321; *Ann. Pharm.* 80, 312; *J. pr. Chem.* 55, 83.

Aus Einschnitten eines Baumes (vielleicht *Canarium album*, Baup) auf Manilla ausfliessend. — Weiches graugrünes klebendes Harz von starkem Geruch nach Terpenthin, Cubeben und Fenchel, welches sich gegen Weingeist, flüchtige und fette Oele wie Elemi verhält. Maujean.

Hält nach Bonastre leichtes grüngelbes flüchtiges Oel, leicht lösliches und schwierig lösliches Harz, letzteres in weissen glänzenden, strahligkugelig und lose vereinigten Krystallen anschiessend, welche nach Dumas 85,3 Proc. C, 11,7 H und 3,0 O halten.

Behandelt man das Harz mit kaltem Weingeist von 85 Proc., so gehen flüchtiges Oel, Brein, Bryoïdin und Breïdin in Lösung, während Amyrin zurückbleibt. Man verdunstet die Lösung, wobei das flüchtige Oel fortgeht und behandelt den Rückstand nacheinander mit Wasser und mit Weingeist von 50 Proc., welcher Brein ungelöst lässt, Bryoïdin und Breïdin aufnimmt. Beim Verdunsten der gemischten Lösungen werden erstarrende Tropfen von Bryoïdin erhalten, während das Breïdin in der Mutterlauge bleibt.

a. *Amyrin.* — Wird durch Auflösen in kochendem Weingeist von 90 bis 95 Proc. und durch Umkrystallisiren gereinigt. Einerlei mit BONASTRE's schwerlöslichem Harz und mit dem Amyrin des Elemiharzes. — Seidenartige Fasern von 174° Schmelzpunct, in Aether löslich.

b. *Breïn.* — Es wird in Weingeist von 85 Proc. gelöst und durch langsames Verdunsten in durchsichtigen rhombischen Säulen erhalten von 110 und 70°, welche durch 2 Flächen, unter 80° aneinanderstossend zugeschärft sind. Schmilzt bei 187°, löst sich nicht in Wasser, bei 20° in 70 Th. Weingeist von 85 Proc. und leicht in Aether.

c. *Bryoïdin.* — Krystallisirt aus heissem Wasser, auch aus wässerigen Alkalien oder verdünnter Essigsäure in weissen seidenartigen Fasern von beissendem und schwach bitterem Geschmack. Schmilzt bei 135° und erstarrt beim Erkalten plötzlich zur warzenförmigen, faserigen Masse. Verdampft unter dem Schmelzpunct ohne Rückstand. Neutral. — Löst sich in 350 Th. Wasser von 10°, in weniger heissem, die Lösungen werden durch Bleizucker und reichlicher durch Bleiessig gefällt. Löst sich leicht in Weingeist, Aether, Terpenthinöl und fettem Oel.

d. *Breïdin.* — Durchsichtige rhombische Säulen von 102 und 78° mit 4 Flächen zugespitzt. Wird beim Erwärmen undurchsichtig, schmilzt etwas über 100° und sublimirt ohne Rückstand. Löst sich bei 10° in 260 Th. Wasser, leichter in heissem. Löst sich leicht in Weingeist, weniger in Aether. BAUP.

5. Asafoetida.

TROMMSDORFF. *A. Tr.* 1, 2, 137. — PELLETIER. *Bull. Pharm.* 3, 556. — BRANDES. *Repert.* 7, 1. — ANGELINI. *Brugn. Giorn.* 19, 174; *Kastn. Arch.* 9, 101. — ZEISE. *Schw.* 46, 324. — RIEGEL. *Jahrb. pr. Pharm.* 4, 348. — REINSCH. *Jahrb. pr. Pharm.* 12, 362).
JOHNSTON. *Phil. Trans.* 1840, 354.
STENHOUSE. *Phil. Mag. J.* 20, 275; *Mem. Chem. Soc.* 1, 43; *J. pr. Chem.* 27, 255; *Ann. Pharm.* 44, 309.
HLASIWETZ. *Ann. Pharm.* 71, 23.

Stinkasant. Teufelsdreck. — Von *Ferula Asafoetida* (VIII, 45) u. and. Arten. — Weisse, sich an der Luft rosenroth, violett und braunfärbende, zusammengeflossene Körner, in der Kälte zerreiblich, in der Wärme zähe, von stinkendem Knoblauchgeruch und scharfem bitteren Geschmack.

Hält flüchtiges Oel, Gummi (nach BRANDES und PELLETIER auch Bassorin), ein in Weingeist und Aether lösliches und ein 2. nicht in Aether lösliches Harz. BRANDES. — Manche Asafoetida zeigt auf dem Bruche Gips in Nadeln ausgeschieden. RIEGEL. — Ihr weingeistiges Extract, der trocknen Destillation unterworfen, lässt farbloses Oel, dann saures Wasser, grünes und endlich blaues Oel von Kreosotgeruch nebst Umbelliferon übergehen. Auch wenn man Asafoetida mit Vitriolöl von 1,75 spec. Gew. übergiesst, den unter Freiwerden von Wärme entstehenden schwarzrothen Brei mit Wasser auskocht und den Auszug mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, hält das Filtrat Umbelliferon. SOMMER. — Asafoetida erzeugt mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. Styphninsäure (V, 693). BÖTTGER u. WILL. — Mit Kalilauge, dann mit Säure behandelt, entwickelt sie Hydrothion, auch wird durch Salpetersalzsäure Schwefelsäure erzeugt, wegen Gehalt der Asafoetida an schwefelhaltigem Oel. ZEISE. — Beim Destilliren mit gleichviel Kalkhydrat und etwas Wasser geht ein farbloses Oel von brennendem Geschmack über, von Asafoetida verschieden riechend. Im Rückstande bleiben mit Kalk verbundene Harze. REINSCH. — Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird eine Säure gebildet, der aus Guajak durch gleiche Behandlung erzeugten gleichend. HLASIWETZ u. BARTH.

Käufliche Asafoetida nimmt beim Uebergiessen mit kaltem Weingeist von 0,83 spec. Gew. wenig an Volum ab, die blassgelbe Lösung lässt beim Verdunsten ein blassgelbes Harz, welches an der Sonne leicht purpurfarben wird. Es löst

sich leicht in kaltem Weingeist und Aether, erzeugt mit weingeistigem Bleizucker starken weissen Niederschlag und liefert nach JOHNSTON bei der Zersetzung mit Salpetersäure oder beim Verpuffen mit chlorsaurem Kali und Kochsalz keine Schwefelsäure. Beim Erhitzen über 100° schäumt es einige Zeit mit starkem Knoblauchgeruch auf, fliesst dann ruhig und ist nach dem Erkalten dunkler, schwächer riechend und spröde, aber noch völlig in Weingeist löslich. Es hält bei 100° im Mittel 68,65 Proc. C, 7,56 H, 23,79 O; nach dem Schmelzen bis es geruchlos geworden 70,18 C, 7,63 H, 22,21 O. — Giesst man die weingeistige Tinctur der Asafoetida in viel kochendes Wasser, kocht, wobei viel flüchtiges Oel verdampft, sammelt das beim Erkalten sich absetzende gelbe Pulver, löst wieder in Weingeist, verdunstet und trocknet bei 100°, so hält der Rückstand 70,44 C, 7,68 H, 21,88 O. JOHNSTON. Hier scheint JOHNSTON den Schwefel übersehen zu haben. KR.

Befreit man die weingeistige Tinctur der Asafoetida durch Abdestilliren vom flüchtigen Oel, und fällt den Rückstand mit Wasser, so wird das *Harz* als gelbweisser, fast geruchloser Niederschlag erhalten, welcher an der Luft bald rosenroth wird. Es löst sich in Vitriolöl mit grüner Farbe, durch Wasser in rosenrothen Flocken fällbar. Bei der trocknen Destillation lässt es unter Aufschäumen anfangs Wasser, Hydrothion und Asafoetidaöl entweichen, siedet dann ruhig, wobei Oele von Gewürzgeruch übergehen, welche grün, blau, violett und roth gefärbt sind. Schüttelt man diese Oele mit Kalilauge, so färbt sich dieselbe gelb und trübt sich; an der Luft wird sie, wenn die violette Portion des Oels angewandt war, satt roth. Die gelbe alkalische Lösung mit Schwefelsäure destillirt entwickelt Hydrothion und lässt saures, durch schwere Oeltropfen milchig getrübtes Destillat übergehen, welches nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Natron Silbersalze reducirt, Ameisensäure und Spuren Essigsäure hält. HLASIWETZ.

Das *flüchtige Oel der Asafoetida* mit Kalium allmählich zum Rothglühen erhitzt, liefert ein Gemenge von Kohle und Schwefelkalium. ZEISE. Es ist stickstofffrei. WILL. STENHOUSE. Durch Destillation des gepulverten Harzes mit Glaspulver und Wasser erhalten ist es gelblich, von 0,943 spec. Gew. bei 15°5, schmeckt milde, dann scharf und verharzt an der Luft. Fängt nach 2-maligem Rectificiren mit Wasser bei 163° zu kochen an, der Siedpunct steigt bis auf 188°. Das Oel löst Jod leicht, ohne Explosion, es verbindet sich nicht mit Ammoniak, wird durch wässriges und weingeistiges Kali wenig verändert, durch Salpetersäure unter heftiger Salpetergasentwicklung und Bildung von Schwefelsäure verharzt, durch Vitriolöl geröthet und beim Erhitzen verkohlt. Es fällt die Blei-, Quecksilberoxydul- und Silbersalze schwarz, Sublimatlösung weiss, auf schmelzendes Kalihydrat getropft giebt es einen Theil des Schwefels, aber nicht allen ab. STENHOUSE.

Analysen von STENHOUSE.

	Oel, bei 163°,	bei 172°, übergegangen.	bei 188°
C	65,97	62,57	58,23
H	9,73	9,25	9,10
S	22,74	20,06	16,31
O	1,56	8,12	16,36
	100,00	100,00	100,00

Destillirt man Asafoetida mit Wasser aus Glaskolben, die im Kochsalzbade stehen, so wird 1/33 der Asafoetida an flüchtigem Oel erhalten, von dem ein Theil neben Baldriansäure und Metacetsäure im mitübergehenden Wasser gelöst ist. Bei Anwendung von kupfernen Gefässen bedecken sich diese mit Schwefelkupfer. — Das Oel ist blassgelb, dünnflüssig, neutral, von durchdringendem Geruch nach Asafoetida, mildem, dann kratzendem Geschmack, röthet die Haut

nicht, erstarrt nicht in der Kältemischung und siedet bei 130 bis 140° unter Entwicklung von Hydrothion. Es ist ein Gemenge von 2 schwefelhaltigen und sauerstofffreien Oelen nach wechselnden Verhältnissen, vielleicht von $C^{12}H^{11}S$ und $C^{12}H^{10}S^2$. HLASIWETZ.

			a.	b.	c.	d.			
12 C	72	72,73	67,13	64,24	65,46	69,27	12 C	72	63,16
11 H	11	11,11	10,48	9,55	9,09	10,42	10 H	10	8,77
S	16	16,16	22,37	25,37	25,43	20,17	2 S	32	28,07
$C^{12}H^{11}S$	99	100,00	99,98	100,16	99,98	99,86	$C^{12}H^{10}S^2$	114	100,00

a und b aus Kupferblasen, c aus Glaskolben destillirtes Oel, d ohne Kochen der Flüssigkeit bei 120—130° abgedunstet. GMELIN hält die Formeln $C^{10}H^8S^2$ (60 Proc. C, 8 H, 32 S) und $C^{10}H^9S$ (70,59 Proc. C, 10,59 H und 18,82 S) für wahrscheinlich.

Das Oel entwickelt beim Stehen viel Hydrothion, in lufthaltigen Gefässen verändert es dabei den Geruch und wird etwas sauer. — Conc. *Salpetersäure* wirkt sehr heftig ein bis zur Entzündung, bei vorsichtigem Oxydiren werden Essigsäure, Metacetsäure und viel Oxalsäure erzeugt. — Beim Erhitzen mit *Chromsäure* entstehen Metacet-Essigsäure, vielleicht auch Ameisensäure.

Viele *schwefelentziehende Körper* erzeugen mit Asafoetidaöl zusammengebracht Schwefelmetall und scheiden, indem zugleich flüchtige Säuren erzeugt werden, ein Oel ab, welches schwefelreicher als das ursprüngliche und etwa = $C^{48}H^{44}S^9$ ist. a. Schüttelt man mit Bleioxyd gesättigte Kalilauge mit dem rohen Oel, so lange sich noch Schwefelblei bildet, rectificirt das Uebrigbleibende mit Wasser und trocknet über Chlorcalcium, so ist es wenig gefärbt, von Lavendel- und Rosmaringeruch. — b. Ein ähnliches Oel erhält man beim Digeriren des rohen Oels mit feuchtem Bleioxydhydrat. — c. Leitet man durch rohes und mit Wasser versetztes Oel anhaltend Schwefligsäuregas, so setzt sich ein missfarbiges Harz ab, das abgegossene Oel mit kohlensaurem Natron und Wasser gewaschen und rectificirt, gleicht den Oelen a und b. — d. Leitet man den Dampf des rohen Oels durch erhitzten Natronkalk oder tropft das Oel bei 200° auf Natronkalk, so destillirt 1/10 des Oels als klare Flüssigkeit von Lavendelgeruch über, welche an Kalilauge etwas Schwefelwasserstoff abgiebt. Dabei entstehen Metacet-, Baldriansäure und Essigsäure. — e. Natronlauge und auf 120° erhitztes Natronhydrat erzeugen Ameisensäure und etwas Essigsäure, ohne Metacet- oder Baldriansäure; mit Natronhydrat quillt das Oel zur grünbraunen dicken Masse auf, welche nach 1½stündigem Erhitzen in Wasser gelöst, ein Oel von Lavendelgeruch abscheidet. — f. Mit überschüssigem Silberoxyd erhält man ein schwarzes Gemenge, welches Schwefelsilber und metallisches Silber hält, und aus dem beim Erhitzen unter Entwicklung von etwas Hydrothion ein Oel von der Zusammensetzung des Angewandten abdunstet. Also oxydirt Silberoxyd einen Theil des Oels, während der andere unverändert bleibt.

a—d nach HLASIWETZ.			a.	b.	c.	d.	e.	f.
48 C	288	60,50	60,16	60,76	60,49	60,52	76,89	65,66
44 H	44	9,25	9,43	9,52	9,36	10,13	11,36	10,14
9 S	144	30,25	29,85		31,08	29,77	11,62	24,81
$C^{48}H^{44}S^9$	476	100,00	99,44		100,87	100,42	99,87	100,56

Also wird $C^{10}H^9S$ oxydirt und $C^{10}H^8S^2$ bleibt übrig. GMELIN.

Asafoetidaöl färbt sich beim Durchleiten von *Salzsäuregas* roth, violett, schwarz und wird dickflüssig. — *Chlor* wirkt ähnlich, wobei Salzsäure und Chlorschwefel entweichen und ein schwarzer stinkender Theer entsteht. — Mit *Einfach-Schwefelkalium* entwickelt das Oel bei 150°, mit Fünffach-Schwefelkalium bei 185° stürmisch Hydrothion, wird dunkler und geht nur zum kleinsten Theil unzersetzt über. — *Kalium* entwickelt heftig Gas, bedeckt sich mit Schwefelkalium und zersetzt das Oel bis auf einen kleinen noch schwefelhaltigen

Rest. Aus dem erzeugten Schwefelkalium entwickelt Säure nach dem Fortgehen des meisten Hydrothions starken Zimmtgeruch. — Lässt im *Ammoniakgase* viel Hydrothion-Ammoniak sublimiren. — *Schwefelcyankalium* verändert das Oel im zugeschmolzenen Rohr bei 160 bis 200° kaum und erzeugt kein Senföl.

Asafoetidaöl löst sich ziemlich in *Wasser*.

Quecksilberverbindung. — Die beim Vermischen der conc. weingeistigen Lösungen von rohem Oel und von Sublimat entstehenden weissen Flocken färben sich beim Stehen unter der Flüssigkeit grau durch Beimengung von Schwefelquecksilber. Sogleich gesammelt und mit Weingeist ausgekocht lösen sie sich zum kleinen Theil, welcher aus dem Filtrat in zarten weissen Nadeln anschiesst; der grössere Theil bleibt als grauweisses Pulver zurück, welches mit Kalilauge schwarz wird, nur 1,72 Proc. C hält, aber sich gegen Schwefelcyankalium wie die Krystalle verhält. — Die Krystalle sind nach dem Trocknen nicht in Wasser, kaum noch in heissem Weingeist und in Salpetersäure erst auf Zusatz von einem Tropfen Salzsäure löslich. Sie werden mit Kalilauge gelb und entwickeln mit Schwefelcyankalium zusammengerieben Senfölgeruch, damit erhitzt liefern sie Tropfen von Senföl, welches mit Ammoniak Thiosinnaminkrystalle erzeugt, doch bleibt viel Oel flüssig. — Sie halten 14,03 Proc. C, 2,39 H, 61,19 Hg, 10,93 Cl, auch Schwefel, nach HLASIWETZ = $C^{12}H^{10}S^2,5HgS + C^{12}H^{10}S^2,HgCl$.

Platinverbindungen. — a. Mit weingeistigem Zweifach-Chlorplatin vermischtes weingeistiges Asafoetidaöl scheidet anfangs hellgelben Niederschlag aus, der zunimmt und dabei dunkler, zuletzt rothbraun wird, indem sich Schwefelplatin beimengt. — b. Erhitzt man die überschüssiges Chlorplatin haltenden gemengten Lösungen zum Sieden und filtrirt, so bleibt ein dunkelrothbraunes Pulver (b) auf dem Filter, worauf das Filtrat beim Erkalten hellgelbe Flocken (c) absetzt, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Weingeist.

	Berechn. nach GMELIN.		HLASIWETZ. a.	b.	c.
20 C	120	25,66	18,83	17,31	24,90
18 H	18	3,85	3,19	3,03	3,87
2 Pt	198	42,35	47,48	52,11	44,17
6 S	96	20,54	17,53	16,87	20,26
Cl	35,5	7,60	13,54		
$C^{20}H^{18}S^4,PtS^2 + PtCl$	467,5	100,00			

Für a und b ist wegen Beimengung von Schwefelplatin keine Berechnung möglich.

Das Asafoetidaöl löst sich sehr leicht in *Weingeist* und *Aether*. HLASIWETZ.

6. *Bdellium*. — Von *Balsamodendron-Arten*. PEROTTET (*N. J. Pharm.* 1, 408). RICHARD (*Ann. Pharm.* 7, 321). VIII, 19. — Rothbraun und gelb, biegsam, erweicht zwischen den Zähnen und schmeckt bitter, riecht wie Myrrhe. Klebt an den Fingern. BLEY u. DIESEL. Hält 59 Proc. Harz, auch Gummi, Bassorin und schweres flüchtiges Oel. Bei der trocknen Destillation werden stinkende Oele und essigsaures Ammoniak erhalten. PELLETIER (*Bull. Pharm.* 4, 52). — Der wässrige Auszug fällt Bleisalze nicht. — Wird in Salpetersäure weich, weiss und undurchsichtig. BLEY u. DIESEL (*N. Br. Arch.* 43, 304).

Das *Harz des Bdelliums* ist durchsichtig, von 55 bis 60° Schmelzpunct; es wird beim Kochen mit Wasser weiss und undurchsichtig. PELLETIER.

Uebergiesst man käufliches Bdellium mit kaltem Weingeist von 0,83 spec. Gew., verdunstet die blassgelbe Tinctur, kocht den Rückstand wiederholt mit Wasser aus, welches sich dabei gelblich färbt, und trocknet ihn bei 82 bis 93°, so erscheint er als gelbe durchsichtige Masse, welche bei 100° mit schwachem Harzgeruch erweicht. Hält 75,50 bis 76,22 Proc. C, 9,87 bis 9,98 H und 13,80 bis 14,63 O. JOHNSTON (*Phil. Trans.* 1840, 368).

7. Betulin oder Birkencampher.

Lowitz. *Crell Ann.* 1788, 2, 312.
John. *Dessen chem. Schriften* 5, 93.
Owen Mason. *Sill. am. J.* 20, 282; *Berz. Jahresber.* 12, 242.
Hünefeld. *J. pr. Chem.* 7, 53.
Hess. *Ann. Pharm.* 29, 135; *J. pr. Chem.* 16, 161; *Pogg.* 46, 319.

Findet sich in der Oberhaut der Birkenrinde, aus der es in wolligen Vegetationen hervorkommt, sowie das Birkenholz an einem ruhigen Feuer bis zum Dampfen und Braunwerden der Rinde erhitzt wird. Auch erhielt John, als er die Oberhaut mit verdünnter Schwefelsäure destillirte, eine Spur davon im Destillat schwimmend.

Darstellung. Man erschöpft getrocknete, zerschnittene Birkenrinde mit kochendem Wasser, trocknet sie und zieht dann das Betulin mit kochendem Weingeist aus. Beim Erkalten scheidet die Tinctur Betulin ab, welches man sammelt, presst, vollständig trocknen lässt und wiederholt aus Aether umkrystallisirt. Hess. Aehnlich verfährt auch Mason. Hünefeld kocht die Rinde mit höchst rectificirtem Weingeist aus, destillirt aus der Tinctur den Weingeist vollkommen ab, sammelt das rückbleibende gelbweisse Betulin auf dem Seihtuch, presst, trocknet und löst es in Aetherweingeist. Er fügt zu der Lösung zerriebenen Bleizucker, wodurch ein gelblicher Niederschlag entsteht, dann sogleich Thierkohle, digerirt, filtrirt und fällt aus dem Filtrat das Blei mit conc. wässrigem kohlensauren Ammoniak. Die nochmals filtrirte Flüssigkeit lässt auf Zusatz von Wasser Betulin fallen, welches man von kleinen Mengen Harz durch nochmaliges Fällen seiner ätherweingeistigen Lösung mit nicht zu viel Wasser reinigt. So liefert der Bast 10 bis 12 Proc. Betulin. Hünefeld.

Wird die rothbraune Borke von *Betula alba* mit Aether erschöpft, der ätherische Auszug verdunstet und der amorphe gelbe Rückstand wiederholt mit Wasser ausgekocht, so bleibt eine spröde, gelbweisse körnige Masse zurück, welche sich leicht in Aether, schwierig in Weingeist und nicht in Alkalien löst. Sie ist geruchlos, geschmacklos, zum gelben Oel schwer schmelzbar, mit Gewürzgeruch verbrennlich und hält 80,00 Proc. C, 10,24 H, 9,76 O. Stähelin u. Hofstetter (*Ann. Pharm.* 51, 79).

Eigenschaften. Sehr leichte, weisse Flocken oder Krystallwarzen. Schmilzt bei etwa 200°, Hess, bei 235° Mason, zur farblosen, durchsichtigen Masse mit Geruch nach erhitzter Birkenrinde. Lässt sich im Luftstrom sublimiren. Hess. Mason.

Hält im Mittel 80,37 Proc. C, 10,98 H und 8,65 O, woraus Hess die Formel $C^{40}H^{33}O^{3}$, Limpricht (*Lehrbuch* 1037) die: $C^{40}H^{32}O^{4}$ berechnet. Besser entsprechen die Formeln $C^{50}H^{40}O^{4}$ oder $C^{48}H^{36}O^{4}$ (Rechnung 80,9 Proc. C, 10,2 H) den Resultaten der Analyse. Kr. Vergl. auch Heldt (*Ann. Pharm.* 63, 65).

Zersetzungen. Verdampft auf glühenden Kohlen mit angenehm riechendem Rauch; liefert bei der *trocknen Destillation* zuerst weisses Sublimat, dann farbloses Wasser, sehr zähes Oel, Harz und zurückbleibende Kohle. — *Verbrennt* am Licht mit weisser Flamme. — *Vitriolöl* löst Betulin schnell aber ruhig auf, die Lösung erstarrt mit Wasser und wird weiss. Lowitz.

Löst sich nicht in *Wasser*. Verbindet sich weder mit *Alkalien*, Lowitz, Hess, noch mit *Säuren*. Es löst sich nach Mason in wässrigen Alkalien, durch Säuren fällbar.

Löst sich in 120 Th. kaltem, 80 Th. warmem *Weingeist*, beim Erkalten fällt 1/3 nieder. Lowitz. — Löst sich in *Aether*, Mason, leicht in *Essigvinester*, *Terpenthinöl* und *Mandelöl*. Lowitz.

Betuloretinsäure.

C. Kosmann. *N. J. Pharm.* 26, 197; Ausz. *Lieb. Kopp* 1854, 613.

Bedeckt als weisses Harzmehl die jungen Birkenschösslinge, sowie die obere Seite der jüngen Blätter und wird durch Abkratzen gewonnen. Man reinigt durch Auflösen in kochendem Weingeist, Verdunsten des Filtrats, Aufnehmen mit Aether, welcher eine schwarze Masse zurücklässt, Verdunsten der ätherischen Lösung, Auflösen des Rückstandes in wässrigem kohlensauren Natron und Fällen mit Säuren.

Weisse Flocken oder weisse zerreibliche Masse, welche im Munde erweicht, bei 94° völlig geschmolzen ist. In weingeistiger Lösung sehr bitter und von saurer Reaction. Wirkt als Natronsalz laxirend. — Hält bei 100° 74,48 Proc. C, 11,53 H und 14,04 O, der Formel $C^{72}H^{66}O^{10}$ entsprechend. Kosmann. (Rechn. = 74,57 C, 11,42 H).

Wird durch *Vitriolöl* schön roth gefärbt und mit derselben Farbe gelöst; auch bei fortgesetztem Digeriren entsteht kein Zucker. — Bildet beim Kochen mit überschüssiger *Salpetersäure* Salpetergas und Pikrinsäure.

Löst sich nicht in *Wasser*. — Löst sich in wässrigem *Ammoniak* und Kali, und treibt aus kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus. Die durch doppelte Affinität erhaltenen Metallsalze sind unlösliche Niederschläge.

Natronsalz. — Strohgelbes Harz, in Wasser und Weingeist löslich. Die wässrige Lösung ist sehr bitter und schäumt stark.

Bleioxydsalz. — Weisser käsiger Niederschlag, welcher zum gelben Pulver austrocknet. Zerfällt beim Kochen mit Weingeist, basisches Salz ausscheidend.

Silbersalz. — Wird aus dem Natronsalz durch salpetersaures Silberoxyd in weissen Flocken gefällt, welche bei 100° 16,56 Proc. AgO halten (Rechn. für $C^{72}H^{65}AgO^{10}$ = 16,97 Proc. AgO).

Morphinsalz. — Das Natronsalz fällt essigsaures Morphin in der Kälte, salzsaures Morphin erst beim Kochen; der letztere Niederschlag wird beim Waschen zu Nadeln, aus denen Schwefelsäure Betuloretinsäure scheidet.

Chininsalz. — Aus dem Natronsalz und Chininsulfat wird ein weisser Niederschlag erhalten, welchen man durch Lösen in kochendem Weingeist und Verdunsten bei 40° reinigt. — Amorphe Masse, in Weingeist und Aether löslich, durch verdünnte Schwefelsäure unter Ausscheidung von Betuloretinsäure zerlegbar.

Die Säure löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Ueber *Gummi Caja* s. Peckolt (*N. Br. Arch.* 110, 44).

8. *Caranna*. — Von *Amyris Caranna, Bursera gummifera* oder *acuminata*. Dunkelbraun und grünbraun, an den Kanten durchscheinend; anfangs zähe, dann fest und spröde. Spec. Gew. 1,124. Leicht schmelzbar, riecht in der Kälte schwach nach Ammoniakgummi, in der Hitze angenehm balsamisch; schmeckt bitter und harzig. Liefert beim Destilliren rothes, wohlriechendes Oel. Hält 96 Proc. leicht in Weingeist, Aether und Kali lösliches Harz. Bei der trocknen Destillation wird ein pomeranzengelbes brenzliches Oel erhalten. Pelletier (*Bull. Pharm.* 4, 241).

9. *Harz von Ceradia furcata*. — Von Afrika eingeführt. — Bernsteingelb, riecht wie Elemi. Spec. Gew. 1,197. Löst sich in Weingeist, die schwach saure Lösung wird durch Wasser, nicht durch Ammoniak oder salpetersaures Silber gefällt. — Entwickelt bei 100° eigenthümlichen Geruch, erweicht, verliert in einigen Tagen 10,6 Proc. an Gewicht und hält dann 80,11 Proc. C, 9,79 H, 10,00 O (= $C^{40}H^{29}O^{4}$). Rob. Thomson (*Phil. Mag. J.* 28, 422).

10. *Harz von Ceroxylon Andicola*. — Die in kleinen gelbweissen Kugeln vorkommende *Cera de Palma*, welche durch Abschaben des Stammes und Auskochen mit Wasser gewonnen wird, hält ein eigentliches Wachs und ein krystallisches Harz, durch Auflösen in viel kochendem Weingeist, welcher beim

Erkalten zuerst das Wachs abscheidet, zu trennen. Das aus der Mutterlauge krystallisirende weisse Harz schmilzt erst über 100°, erstarrt beim Erkalten zur rissigen bernsteinähnlichen Masse, löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Weingeist, auch in Aether und flüchtigen Oelen. Es hält 81,8 Proc. C, 11,5 H und 5,1 O = $C^{40}H^{32}O^{2}$. Boussingault (*Ann. Chim.* 29, 330; 59, 19).

11. Copal.

Berzelius. *Pogg.* 10, 254; *Lehrbuch* 3. Aufl. 7, 53.
Unverdorben. *Schw.* 59, 460.
Filhol. *N. J. Pharm.* 1, 301 und 507; Ausz. *Ann. Pharm.* 44, 323.
A. Vogel jun. *N. Jahrb. Pharm.* 7, 370; *Lieb. Kopp* 1857, 484.
Schibler. *Ann. Pharm.* 113, 338; *Krit. Zeitschr.* 3, 126; *Chem. Centr.* 1860, 414; *Lieb. Kopp* 1859, 515.

Der brasilianische und westindische von *Hymenea Courbaril*, der afrikanische und ostindische von *Hymenea verrucosa* oder von *Elaeocarpus copaliferus*, der nordamerikanische von *Rhus copallina*.

Es sind zunächst harte und weiche Copalsorten, unter diesen die folgenden zu unterscheiden. Nach Werlé (*Pharm. Viertelj.* 14, 86).

A. *Harte Sorten.* 1. *Copal von Zanguebar.* Ist der sog. ostindische, Bombay- oder Salem-Copal des Handels. Wird in Ostafrika aus der Erde gegraben und über Zanguebar ausgeführt. — Im rohen Zustande unregelmässige, meist glatte scheibenförmige Stücke, erbsen- bis handgross, mit Sand und Erde bedeckt. Nach geeignetem Waschen farblose bis braunrothe, stets klare und durchsichtige Stücke, auf der Oberfläche mit stecknadelknopfgrossen Warzen punctirt. Auf dem Bruch theilweis matt, theils glasglänzend, splittert beim Schneiden, lässt sich schleifen und poliren. Fast so hart wie Bernstein.

2. *Copal von Sierra Leone.* — *Entweder* völlig klare Kugeln oder Tropfen, selten von mehr als Nussgrösse (Glascopal), *oder* flache muschelförmige Stücke, farblos, glasartig, aber oft mit Erde bedeckt und mit Pflanzentheilen durchwachsen. Fast so hart wie 1.

3. *Copal von Benguela.* — Klare hellgelbe, selten farblose Stücke mit glasartigem Bruch, von jeder Grösse und Dicke, meist muschelförmig, keine Kugeln oder Scheiben bildend. Im rohen Zustande mit einer weissgelben Kalkschicht bedeckt.

4. *Copal von Angola.* — Gleichmässig röthlich goldgelbe, meist kugelförmige Stücke, auf der Oberfläche mit gröberen Warzen als 1. Viel weicher als 1, im rohen Zustande mit einer starken rothen Kruste bedeckt.

B. *Weiche Sorten.* 5. *Westindischer* oder *Kugelcopal.* Meist von der Westküste Afrika's, seltener von Westindien, Brasilien und Mittelamerika. Erbsen- bis faustgrosse, tropfenförmige und zusammengeflossene Stücke, meist mit einer Kalkrinde bedeckt. Milchigtrübe, öfter klar und farblos. Sehr weich, so dass er beim Reiben auf Wolle sich abnutzt und klebrig wird. Leichter schmelzbar als die vorigen Sorten. Findet sich in verschiedenen Untersorten im Handel.

6. *Kaurie-Copal.* Von Neuseeland. Bis 100 Pfd. schwere Klumpen mit grauer Kalkrinde, im Innern trübe, in kleinen Splittern durchsichtig, grau bis braun. Härter als 5, leicht schmelzbar.

7. *Manilla-Copal.* — Von lebenden Pflanzen. Findet sich als harter und weicher im Handel. Der *harte* ist dem 6. ähnlich, doch dunkler, gelb bis braun, härter und schwerer schmelzbar. — Der *weiche* bildet zusammengeflossene Thränen und Blöcke, oft mit Pflanzen- und Erdtheilen gemischt, schmutzig bis rein gelb, in kleinen Stücken zwischen den Fingern zerreiblich. Löst sich ohne geschmolzen zu sein in Weingeist.

S. über Copalsorten ferner Martius (*Repert.* 26, 295), Schindler (*J. pr. Chem.* 4, 149), Gisecke (*N. Br. Arch.* 18, 180), Perrotet (*N. J. Pharm.* 1, 406), Guibourt (*Rev. scient.* 16, 177), Batka (*N. Tr.* 23, 2, 83).

Spec. Gew. 1,069 Thomson, 1,045 bis 1,139 Boisson. Geschmacklos, von schwachem Geruch beim Reiben.

	Filhol.			Schibler.	
	Calcutta.	Bombay.	Madagaskar.	Manilla.	Afrika.
C	80,66	79,70	79,80	79,35	79,62
H	10,57	9,90	10,78	10,27	10,32
O	8,77	10,40	9,42	10,39	10,06
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Filhol trocknete bei 100° im Wasserstoffstrom.

Copal verschluckt an der *Luft* rasch Sauerstoff und zeigt dann kleineren Kohlenstoffgehalt, grössere Löslichkeit in Weingeist, Aether und Terpenthinöl wie vorher. Zerriebener Calcuttacopal mit 80,4 Proc. Kohle hielt nach 3-tägigem Erhitzen im Luftstrome auf 100° 76,54 Proc. Kohle, dieses Pulver einen Monat aufbewahrt, zeigte sich fast ganz in Weingeist löslich und hielt jetzt 73 Proc. Kohle. Ein solches Oxydationsproduct ist Duboziéz's *löslicher Copal*, durch Zerreiben von hartem indischen Copal mit Wasser und Bewahren bei Luftzutritt erhalten, mit 71,38 Proc. C, 9,23 H, 19,47 O, völlig löslich in Weingeist, Aether und Terpenthinöl, aber noch ein Gemenge mehrerer Harze. Filhol. — Copal schmilzt in der *Wärme*, entwickelt Gewürzgeruch, Wasser, wenig flüchtiges Oel und verändert sich zunächst nicht sehr, so dass wenig eines in Kali und Terpenthinöl, nicht in Weingeist löslichen Harzes erzeugt wird. Unverdorben. Der harte Copal schmilzt bei 340°, der halbharte bei 180°. Violette. Bei stärkerem Erhitzen schäumt er einige Zeit auf, entwickelt viel Oel (A) und fliesst dann ruhig, doch enthält er jetzt noch viel unzersetzten Copal, Unverdorben, und löst sich noch nicht in kaltem oder heissem Terpenthinöl, was erst erfolgt, wenn nach dem Erhitzen auf 360° 20 bis 25 Proc. als Destillationsproducte fortgegangen sind; doch löst an Luft und Licht verdicktes Terpenthinöl Copal, welcher 10 Proc. oder weniger durch Destillation verlor. Violette (*Repert. Chim. appl.* 1862, 329; *Chem. Centr.* 1863, 639). — Erhitzt man Copal, bis er sich in Terpenthinöl löslich zeigt, so besteht er aus 1. unverändertem Alpha- und Betaharz; 2. wenig eines dem Betaharz ähnlichen Harzes, welches sich leicht in Aether und Terpenthinöl, erst in 50 Th. kochendem Weingeist löst und aus letzterer Lösung beim Erkalten als theerartiges Alkoholat niederfällt; 3. zwei neugebildeten Harzen, deren eins dem Deltaharz ähnelt, aber sich in Terpenthinöl löst, während das andere sich auch in wässrigem Ammoniak, absolutem und 80-procentigem Weingeist, Aether und fetten Oelen auflöst. — Wird der geschmolzene Copal weiter destillirt, bis nur noch 8 Proc. übrig sind, so geht wiederum Oel (B) über, der Rückstand ist ein Gemisch verschiedener Harze. Unverdorben. Die beiden Copalöle A und B enthalten: A. Leicht und schwer flüchtiges Oel, Essigsäure, Brandsäure und viel in Weingeist und Kali lösliches Harz. — B. Leicht und schwer flüchtiges Oel, Essigsäure und 2 Harze, deren eins sich in Aether und Weingeist auflöst. Das andere (*Brandsäure* von Unverdorben) ist weiss, ölig, von stechend scharfem und brandigen Geruch, sauer, aus der alkalischen Lösung durch überschüssige Kalilauge, aus der weingeistigen Lösung durch essigsaures Kupferoxyd fällbar, welcher Niederschlag sich in Aether auflöst. Unverdorben.

Das bei fabrikmässiger Destillation von Manillacopal erhaltene Oel ist dunkelbraun, das aus afrikanischem Copal bei stärkerer Hitze in kupfernen Gefässen dargestellte durch Kupfer grün gefärbt. Es ist durch Rectificiren, wobei schwarzes Pech zurückbleibt, Schütteln mit Kalilauge, welche Copalsäure entzieht, durch gebrochene Destillation und monatelanges Hinstellen der einzelnen Antheile mit Kalistücken zerlegbar in 3 Producte: a. einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C^{20}H^{16}$ und 0,951 spec. Gew. bei 10°. — b. einen bei 165 bis

215° übergehenden Antheil mit 84,53 Proc. C, 11,32 H und 4,15 O, und c. ein dickflüssiges gelbliches Oel von 215 bis 260° Siedpunct, welches im Mittel 74,18 C, 10,23 H und 15,59 O hält. Ausserdem ist im Destillat eine durch Schütteln mit Wasser ausziehbare Säure (SCHIBLER's *Copalsäure*) enthalten, welche an Bleioxyd gebunden und durch Hydrothion wieder ausgeschieden zur rothbraunen Masse mit Nadeln eintrocknet. Ihr Barytsalz ist ein rothbrauner Syrup. SCHIBLER.

Bei der trocknen Destillation von Copal wird kein Hydrothion, BAUDRIMONT, und kein Umbelliferon, SOMMER, erhalten.

Vitriolöl verkohlt Copal und bildet HATSCHETT's künstlichen Gerbstoff, auch *Salpetersäure* löst und zersetzt ihn.

Zerreiben mit *Wasser* entzieht dem Copal nichts Lösliches, aber befördert seine Oxydation. FILHOL. Beim Destilliren mit Wasser wird nur sehr wenig flüchtiges Oel von Copalgeruch erhalten. UNVERDORBEN. — Copal löst sich nicht in flüssiger *Kohlensäure*, GORE, nur zum Theil und mit merklicher Veränderung in *Schwefelkohlenstoff*. LAMPADIUS.

Copalpulver, mit wässrigem *Ammoniak* befeuchtet und in einer verschlossenen Flasche an einen warmen Ort gestellt, schwillt zur klaren Gallerte auf, welche mit wenig Wasser trüben zähen Schleim, mit viel Wasser milchige Flüssigkeit liefert. Beim Abdampfen bleibt zuerst eine weisse zähe fadenziehende, bei weiterem Trocknen bei 40 bis 60° eine gelbliche geschmolzene Masse, welche bei dieser Temperatur mehrere Wochen weich bleibt, aber in der Kälte hart und spröde ist und sich sehr wenig in kochendem Weingeist löst. Dagegen mischt sich die mit Ammoniak erzeugte Gallerte unmittelbar mit Weingeist zur klaren Flüssigkeit bis auf nicht genügend aufgequollenes Harz, welches zurückbleibt und auch durch mehr Ammoniak nicht in Lösung gebracht werden kann. Die weingeistige Lösung der Gallerte lässt beim Verdunsten weissen erdigen Ueberzug, welcher bei 40° zum durchsichtigen Firniss erweicht. — Aus der Lösung von Copal in wässrigem Kali fällt Salmiak weisse Flocken, die sich auch bei Zusatz von Ammoniak nicht in kochendem Weingeist lösen. BERZELIUS.

Ostindischer Copal nach BERZELIUS' Weise mit Ammoniak befeuchtet hingestellt, bleibt auch nach mehreren Tagen pulvrig, aber quillt auf Zusatz von heissem Weingeist zur durchscheinenden Gallerte auf, welche auf dem Filter klare Flüssigkeit abfliessen lässt, aber selbst nicht in Lösung gebracht werden kann. FILHOL.

Copal löst sich in heisser *Kalilauge*, HATSCHETT, unter Verbreitung von Gewürzgeruch, nachdem er zuvor zur klaren fadenziehenden Masse zergangen ist; die klare gelbliche Lösung wird beim Erkalten trübe, weiss und gerinnt unter Ausscheidung von etwas gelblicher Flüssigkeit; in dieser befindet sich eins, in der Gallerte ein anderes Harz mit Kali verbunden. Scheidet man aus der, die Hauptmasse bildenden Gallerte das Harz durch eine Säure, so werden weisse Flocken erhalten, welche beim Erwärmen der Flüssigkeit auf 40° nicht zusammenkleben; die gelbliche Flüssigkeit liefert mit Säuren ein in der Kälte zusammenballendes Harz. BERZELIUS. Ostindischer Copal löst sich nicht in kalter Kalilauge und schwimmt auf kochender als schwammartig-geronnene Masse, welche sich auch nach Stunden nicht löst; aus der alkalischen Flüssigkeit fällen Säuren nur wenige Flocken, mag verdünnte oder conc. Kalilauge angewandt sein. FILHOL. — Mit weingeistigem Kali befeuchtetes Copalpulver färbt sich an der Luft dunkelroth. FILHOL. — Beim Kochen mit wässrigem kohlensaurem Kali erweicht Copal, ohne sich zu lösen. BERZELIUS.

Die Lösung des Copalkalis fällt die Salze der Erden und Erdalkalien; die Niederschläge sind nach dem Trocknen weiss oder gelblich, hart und erdig. Auch die Metallsalze werden gefällt. BERZELIUS.

Copal löst sich reichlich in *Chloroform*. CLOËZ. — Löst sich wenig in absolutem und kaum in wasserhaltigem *Weingeist*, die Lösung erfolgt nach

Einigen reichlicher, wenn man die Copalstücke in Weingeistdampf hängt, oder wenn man dem Weingeist Campher zusetzt, was Berzelius nicht für jeden Copal bestätigt. In kochendem absoluten Weingeist schwillt Copal zur zähen elastischen Substanz auf. — Nach Unverdorben löst sich Copal vollständig, wenn er mit $1\frac{1}{2}$ Th. Weingeist 24 Stunden digerirt wird, weil die zunächst entstandene Lösung ein Lösungsmittel für den in Weingeist unlöslichen Theil bildet. Ostindischen Copal konnte Filhol so nicht in Lösung bringen.

In *Aether* schwillt Copalpulver zur voluminösen Gallerte auf, welche sich nach Bonastre und Filhol wenig, nach Pfaff und Berzelius vollständig im überschüssigen Aether löst. Vermischt man in Aether aufgequollenen und zum Kochen des Aethers erhitzten Copal unter Umschütteln mit wenig warmem Weingeist, so wird eine wasserhelle, beliebig verdünnbare Flüssigkeit erhalten, während viel kalter Weingeist auf ein Mal zugesetzt die Lösung gerinnen macht. Berzelius. Jodhaltiger Aether löst Copal nach einiger Zeit vollständig. Vogel. — Gepulverter und bis zum anfangenden Schmelzen erhitzter Copal löst sich in etwa 2,8 Th. wasserfreiem *Aceton*; von der Lösung, welche bei völligem Verdunsten spröden Firniss lässt, kann ein Theil abdestillirt und dadurch eine syrupdicke Flüssigkeit erhalten werden. Wiederhold (*Polyt. Notizbl.* 19, 214). — *Baldriansäure*, *Fuselöl*, *Mylaldehyd* und *Baldrianmylester* machen ostindischen Copal zur durchscheinenden Masse aufquellen. Trautwein. — Mit wenig *Carbolsäure* zerfliesst Copal bei 18° zum fadenziehenden Firniss, der sich in mehr Carbolsäure fast ganz löst und mit warmem Weingeist mischen lässt. Runge (*Pogg.* 32, 322).

Benzol löst Copal langsam, besser wenn der Copal in den vom kochenden Benzol aufsteigenden Dampf gehängt wird, wo er als farbloser Firniss abtropft. Mansfield. Kochendes *Steinöl* löst kaum 1 Proc. Copal, Saussure; *Terpenthinöl* verhält sich ähnlich, aber löst mehr, wenn es als Dampf einwirkt oder im verschlossenen Gefässe mit dem Copal über den Siedpunct erhitzt wird, oder wenn wässriges Ammoniak zugesetzt wird, doch giebt letzteres Verfahren schwierig trocknenden Firniss. — Flüchtige Oele machen Copal aufquellen und lösen einen Theil, nie alles. Filhol. — Kaltes *Cajeputöl* löst Copal; die Lösung lässt beim Verdunsten glänzenden Firniss. Draper (*Chem. News* 1862, 184). Palm (*Pharm. Viertelj.* 11, 555). Das durch trockne Destillation von Copal erhaltene Oel löst weichen und halbharten Copal. Violette.

Copal löst sich in dem durch Säure aus Seife geschiedenen Gemisch von *Oelsäure* und *Talgsäure*. Hausmann (*Ann. Chim.* 18, 185). — Er scheint sich in fetten Oelen wie *Leinöl* erst dann zu lösen, wenn er so lange geschmolzen ist, bis er keine sauren gewürzhaften Dämpfe mehr ausstösst. — Löst sich in *Ricinusöl* zur gelben Flüssigkeit, welche sich mit heissem Weingeist mischt, beim Erkalten einen Theil Copal fallen lässt, auch die Mischung mit Aether setzt nach einiger Zeit Copal ab. Stickel (*J. pr. Chem.* 9, 166). S. über die Anfert. von Copalfirniss Gieseke (*N. Br. Arch.* 18, 186), Böttger (*J. pr. Chem.* 12, 253).

Trennung der Copalharze. A. *Nach* Unverdorben. Man zieht das Pulver von afrikanischem Copal nacheinander aus: 1. mit Weingeist von 67 Proc.; 2. mit absolutem Weingeist; 3. mit kochendem Weingeist von 77 Proc. unter Zusatz von halb so viel Kalihydrat, wie der Rückstand betrug; 4. mit Weingeist von 25 Proc.

1. Die Lösung in Weingeist von 67 Proc. hält Alpha- und Betaharz. Man fällt sie mit weingeistigem Grünspan, und behandelt den Niederschlag mit Aether, welcher die Kupferverbindung des Alphaharzes aufnimmt, die des Betaharzes als grünes Pulver zurücklässt. Vom Kupferoxyd werden die Harze durch Lösen in salzsäurehaltigem Weingeist und Fällen mit Wasser geschieden.

Alphaharz. — Durch Gehalt an flüchtigem Oel, welches sich durch gelindes Schmelzen entfernen lässt, weich und biegsam. Weiss, sehr glänzend, erweicht im Munde, schmilzt bei 100°. Löst sich schleimig in Ammoniak, bei kurzem Sieden nicht völlig niederfallend. — Löst sich in Kalilauge ohne Färbung,

durch überschüssiges Kali entsteht theerartige Fällung, schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser löslich. — Das Kalisalz erzeugt mit salzsaurem Baryt einen in Weingeist und Aether unlöslichen Niederschlag, der beim Sieden harzartig zusammenballt. Es fällt die Salze der Erden und schweren Metalloxyde. Das Kupfersalz löst sich leicht in Aether und wird durch Essigsäure zerlegt. — Aus der weingeistigen Lösung fällt Wasser durchsichtiges Oel, welches nicht bei kurzem Sieden, aber mit Kalilauge gekocht seinen Weingeistgehalt abgiebt.

Betaharz. — Dem Alphaharz ähnlich, aber löst sich nur in absolutem Weingeist und bildet in Aether unlösliche Salze mit Baryt, Eisenoxyd und Kupferoxyd. Bildet mit Weingeist von 67 Proc. ein weisses öliges Alkoholat, welches beim Sieden mit Wasser seinen Weingeist verliert, porös und brüchig wird, mit Ammoniak eine dicke klare Lösung liefert, welche beim Einkochen ihr Ammoniak verliert. An der Luft trocknet die ammoniakalische Lösung zum rissigen, ammoniakhaltigen Harz aus. — Löst sich leicht in Kalilauge, durch überschüssiges Kali fällbar, der Niederschlag löst sich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether. — Löst sich in Aether, nicht in Terpenthinöl und fettem Oel.

2. Die mit absolutem Weingeist bereitete Harzlösung enthält Alpha-, Beta- und Gammaharz, letztere beiden durch überschüssiges weingeistiges Kali fällbar. Löst man den Niederschlag in Wasser, zerlegt ihn durch heisse verdünnte Schwefelsäure und behandelt das ausgeschiedene Harz mit kaltem absoluten Weingeist, so bleibt Gammaharz ungelöst zurück. — Dasselbe Gammaharz findet sich in der mit Kali und Weingeist von 77 Proc. bereiteten Lösung und wird aus ihr durch Schwefelsäure gefällt.

Gammaharz. — Weisses Mehl, welches in der Hitze zusammenbackt, in verschlossenen Gefässen erst bei 350° unter starkem Aufblähen schmilzt und sich in ein in Terpenthinöl lösliches Harz verwandelt. Löst sich nicht im Ammoniakwasser, ausser bei Zusatz von Weingeist. Die conc. Lösung in Kalilauge ist dickflüssig und lässt beim Trocknen ein durchsichtiges Gummi, in Wasser erst auf Zusatz von Weingeist löslich, durch überschüssiges Kali fällbar. Das Harzkali löst sich in absolutem Weingeist, es fällt aus den Metallsalzen gallertartige Niederschläge, welche sich nicht in Weingeist, Aether und Oelen lösen. — Gammaharz löst sich nicht in absolutem Weingeist, welcher es aber in ein durchsichtiges theerartiges Alkoholat verwandelt. Es löst sich leicht in Aether, Cajeputöl und anderen Oelen, nicht in Terpenthinöl.

3. Der mit Weingeist von 25 Proc. bereitete Auszug des Copalrückstandes scheidet beim Vermischen mit Salzsäure eine Gallerte von Deltaharz aus, welche beim Kochen zum weissen mehligen Hydrat wird.

Deltaharz. — Verliert bei 100° nur wenig, bei 300° mehr Wasser, sintert zusammen ohne zu schmelzen und verkohlt bei stärkerem Erhitzen mit Aufblähen. Bei anhaltendem Erhitzen wird ein in Terpenthinöl lösliches Harz gebildet. — Löst sich nicht in wässrigem oder weingeistigem Ammoniak, falls nicht andere Harze zugegen. Wird durch wässriges Kali in Harzkali verwandelt, welches sich nicht in Wasser, aber in schwachem Weingeist löst. — Das Kupferoxydsalz ist in Aether und Oelen unlöslich, auch Deltaharz selbst löst sich nicht in absolutem Weingeist, Aether und Terpenthinöl.

4. Der bei allen diesen Behandlungen des Copals ungelöst bleibende Rückstand, 8 Proc. betragend, ist das *Epsilonharz.* Es verhält sich in der Hitze wie Deltaharz, lässt sein Wasser entweichen und backt zur dichten Masse zusammen. Es löst sich nicht in Aether, Weingeist und Oelen. — Bewahrt man Delta- und Epsilonharz unter absolutem Weingeist in einer lufthaltenden Flasche, so verwandeln sie sich meist in die löslichen Harze; diese Umwandlung scheint auch beim Aufbewahren des Copals einzutreten. So nach Unverdorben.

B. *Nach* Filhol. — Als Filhol ostindischen Copal nach Unverdorben's Weise untersuchte, erhielt er ebenfalls 5 Harze, jedoch nur theilweis mit denen Unverdorben's übereinstimmend.

1. Fällt man die mit kochendem Weingeist von 67 Proc. bereitete Lösung mit weingeistigem essigsauren Kupferoxyd, sammelt und trocknet den Niederschlag zuerst bei 40 bis 50°, dann bei 100° und Luftabschluss, so verliert er Wasser und flüchtiges Oel, wird durchscheinend und zerreiblich. Mit kaltem Aether behandelt giebt er an diesen Alphaharz-Kupferoxyd ab, die Hauptmasse betragend, der unlösliche Rückstand enthält mehrere Harze, aber beträgt sehr wenig. — Die weingeistige Lösung, aus welcher essigsaures Kupferoxyd das Alphaharz fällte, hält das in Weingeist lösliche Betaharz-Kupferoxyd FILHOL's (also verschieden vom Betaharz UNVERDORBEN's).

Alphaharz. — Wird aus der Kupferverbindung nach UNVERDORBEN's Weise geschieden. Oder man fällt die Lösung in salzsäurehaltigem Weingeist mit überschüssigem Hydrothion, verdunstet das Filtrat, reinigt das rückbleibende Harz durch Wiederauflösen in kaltem schwachen Weingeist und trocknet bei 100°, wobei flüchtiges Oel fortgeht. — Das wieder erkaltete Harz ist spröde, durchscheinend, citronengelb, bei 100° schmelzbar, völlig löslich in Weingeist von 72 Proc. und in absolutem, in Aether und Terpenthinöl. Seine Salze lösen sich in Aether, nicht in Weingeist, ausgenommen das Ammoniaksalz, welches sich leicht in Weingeist löst und erst bei langem Kochen alles Ammoniak verliert. Das Kalisalz löst sich nicht in kalihaltendem Weingeist, auch aus seiner wässrigen Lösung wird es durch den kleinsten Ueberschuss von Kali gefällt. Die weingeistige Harzlösung fällt die schwereren Metallsalze gallertartig, das Kupferoxydsalz ist blau, unlöslich in Weingeist. — Das Bleisalz aus der weingeistigen Harzlösung durch ungenügenden weingeistigen Bleizucker gefällt hält 26,24 Proc. Bleioxyd.

Berechn. nach FILHOL.			FILHOL.	
			Für sich.	In der Bleiverbindung.
40 C	240	77,17	76,87	76,87
31 H	31	9,94	10,16	10,11
5 O	40	12,89	12,97	13,03
$C^{40}H^{31}O^{5}$	311	100,00	100,00	100,00

Ueber die Formeln dieses und der anderen Copalharze s. HELDT (*Ann. Pharm.* 63, 68).

Betaharz. — Wird durch Ausfällen der weingeistigen Lösung seines Kupfersalzes mit Hydrothion, Filtriren und Abdampfen erhalten. Oder man versetzt die weingeistige Lösung mit Salzsäure und fällt das Harz durch viel Wasser, doch entsteht so leicht eine Emulsion, aus welcher sich das Harz erst beim Wegkochen des Weingeists scheidet. In beiden Fällen wird das Harz mit kochendem Wasser gewaschen und nochmals in kaltem schwachen Weingeist gelöst. So hält es noch flüchtiges Oel, welches man durch längeres Kochen mit Wasser oder durch Trocknen im Wasserstoffstrome bei 100° beseitigt. Dem Alphaharz gleichend, hält wie dieses 76,95 Proc. C, 10,05 H, 13,00 O, aber bildet mit Basen in Weingeist und Aether lösliche Verbindungen. Das Ammoniak- und Kalisalz sind klebrig-zähe, letzteres in kalihaltendem Weingeist unlöslich. Das Bleisalz wird (da weingeistiger Bleizucker die Harzlösungen nicht fällt) durch anhaltendes Schmelzen mit überschüssigem Bleioxyd, Ausziehen mit Weingeist und Abdampfen erhalten. Es ist durchsichtig, schmelzbar, hält 25 bis 28 Proc. Oxyd. Das Kupferoxydsalz ist schön grün, schmilzt gegen 100° und bleibt beim Erkalten durchsichtig.

2. Der mit Weingeist von 67 Proc. erschöpfte Copal giebt an kochenden absoluten Weingeist noch Alpha- und Betaharz, ausserdem auch Gammaharz ab. Man fällt die Lösung mit weingeistigem Grünspan, trocknet den Alpha- und Gammaharz enthaltenden Niederschlag und zieht ihn mit Aether aus, wobei Gammaharz-Kupferoxyd ungelöst bleibt.

Gammaharz. — Weisses, sehr leichtes Pulver, welches schwierig schmilzt und sich dabei zersetzt. Bleibt beim Verdunsten seiner weingeistigen Lösung

durchsichtig und wenig gefärbt zurück. Oxydirt sich an der Luft. — Das Kalisalz ist klebrig, wenig in Wasser, ziemlich in Weingeist, auch in kalihaltendem löslich. — Die Metallsalze lösen sich nicht in Weingeist und Aether. Das Bleisalz ist ein schwer schmelzbares weisses Pulver, das Kupferoxydsalz blau, dem Grünspan ähnlich.

	Berechn. nach Filhol.		Filhol. Mittel.
40 C	240	81,35	80,62
31 H	31	10,50	10,54
3 O	24	8,15	8,84
$C^{40}H^{31}O^3$	295	100,00	100,00

3. Der bei den vorigen Behandlungen bleibende, weiche, elastische Copalrückstand löst sich in weingeistigem Kali zum Theil, aus dem Filtrat scheidet verdünnte Schwefelsäure viel Gammaharz mit wenig Deltaharz. Durch Weingeist von 25 Proc. werden noch Reste Deltaharz als Harzkali ausgezogen, der jetzt bleibende Rückstand ist das indifferente und unlösliche Epsilonharz. Zur Trennung von Gamma- und Deltaharz löst man nach dem Trocknen in ätherhaltigem wasserfreien Weingeist, welcher nur Gammaharz aufnimmt.

Deltaharz. — Beträgt nur wenig. Gallertartig, nach dem Trocknen weisses Pulver. Schmilzt erst bei starker Hitze und zersetzt sich. Löst sich nicht in Weingeist und Aether, aber in weingeistigem Kali.

Epsilonharz. — Durchsichtige, gallertartige Masse, nach dem Trocknen kleine harte Körner, in keiner Flüssigkeit löslich.

	Berechn. nach Filhol.		Filhol. Mittel.
40 C	240	83,62	81,42
31 H	31	10,81	10,48
2 O	16	5,57	8,10
$C^{40}H^{31}O^2$	287	100,00	100,00

C. *Nach* Vogel. Vogel unterscheidet nur 2 Harze des Copals, ein lösliches und ein in Weingeist unlösliches. Durchsichtiger Copal mit 78,13 Proc. C, 10,46 H und 11,41 O gab an Weingeist von 90° 38 Proc. lösliches Harz ab, welches 77,70 Proc. C, 10,72 H und 11,58 O hielt. Das unlösliche Harz hielt 78,59 Proc. C, 10,08 H, 11,33 O, von einem anderen Copal 76,12 Proc. C, 11,11 H und 12,77 O; es wird durch 24-stündiges Digeriren mit Vitriolöl nicht verändert und nicht geschwärzt. Es löst sich in Aether; diese Lösung lässt beim Verdunsten in Weingeist unlöslichen Firniss, welcher durch monatelange Berührung mit Luft in Weingeist löslich wird.

12. Elemiharz.

John. *Berl. Jahrb.* 1819, 356.
Bonastre. *J. Pharm.* 8, 388; *N. Tr.* 7, 1, 368. — *J. Pharm.* 8, 574; 9, 179; 10, 198.
H. Rose. *Pogg.* 33, 49; 48, 61; auch *J. pr. Chem.* 18, 321. — *Pogg.* 53, 364.
Johnston. *Phil. Trans.* 1840, 361.
Hess. *Ann. Pharm.* 29, 137; *J. pr. Chem.* 16, 162; *Pogg.* 46, 320. — *J. pr. Chem.* 19, 508; *Pogg.* 49, 219.
Schrötter. *Pogg.* 59, 68.
Baup. *N. J. Pharm.* 20, 321; *Ann. Pharm.* 80, 312; *J. pr. Chem.* 55, 83.

Von *Amyris-* oder *Icica-*Arten (VIII, 19). Findet sich als westindisches und als ostindisches Elemi im Handel. — Das westindische bildet spröde,

undurchsichtige Massen von citrongelber, auch grünlicher Farbe, zwischen den Fingern erweichend, leicht schmelzbar beim Erwärmen. Spec. Gew. = 1,018 BRISSON, = 1,083 PFAFF. — Röthet in weingeistiger Lösung Lackmus. BOUILLON-LAGRANGE u. VOGEL. Erzeugt bei der trocknen Destillation kein Umbelliferon, SOMMER; beim Schmelzen mit Kalihydrat weder Phloroglucin noch Protocatechusäure. HLASIWETZ u. BARTH. Erweicht beim Erwärmen mit Salpetersäure, löst sich beim Kochen und bildet Camphresinsäure mit Zersetzungsproducten der Gummi- und Eiweissstoffe. SCHWANERT (*Ann. Pharm.* 128, 124). Löst sich in heissem Weingeist bis auf Beimengungen. Löst sich theilweis in Kreosot. REICHENBACH. — Gelbweisse, matte, spröde Stücke zeigten 1,055 spec. Gew. bei 20°, wurden bei 80° weich, schmolzen bei 120° zum dünnflüssigen gelben Oel und hielten 78,72 Proc. C, 10,71 H und 10,57 O. SCHRÖTTER.

Hält flüchtiges Oel (VII, 278), ein in kaltem Weingeist leicht lösliches und ein nur in heissem Weingeist lösliches Harz, auch Extractivstoffe. BONASTRE. Auch JOHNSTON und ROSE fanden nur 2 Harze im Elemi, während JOHN und BAUP 3 zu unterscheiden scheinen; nämlich JOHN ein Weichharz, ein nur in Aether lösliches und ein 3. in heissem Weingeist lösliches, daraus krystallisirendes Harz. Der in kaltem Weingeist unlösliche Antheil ist nach BAUP Amyrin (VII, 1806), der lösliche Antheil hält ein amorphes Harz und *Elemin*, welches dünne sechsseitige Säulen von etwa 200° Schmelzpunct bildet, in 20 Th. kaltem Weingeist von 88 Proc. löslich. BAUP.

a. *Schwerlösliches Harz des Elemi.* — Man zieht das Elemi wiederholt mit kaltem Weingeist aus und löst das Zurückgebliebene in kochendem Weingeist, aus dem das Harz sich beim Erkalten scheidet. BONASTRE. ROSE. — Rein weisse, undeutlich-krystallische Flocken. ROSE. Strahlige Kugeln, besonders schön aus Weingeist, welcher flüchtiges Elemiöl hält. BONASTRE. Farblose Krystalle, welche bei 149° zum farblosen Oel schmelzen, beim Erkalten zum spröden Harz erstarren. JOHNSTON. Neutral.

			ROSE. Mittel.	HESS.	JOHNSTON. Bei 93°.
40 C	240	85,41	84,45	84,20	84,01
33 H	33	11,74	11,87	11,53	11,87
O	8	2,85	3,78	4,27	4,02
$C^{40}H^{33}O$	281	100,00	100,00	100,00	100,00

Wohl einerlei mit den Krystallen des Animeharzes. HESS.

Verbreitet beim *Erhitzen* Harzgeruch und verbrennt mit Flamme. — Bei der trocknen Destillation wird ein saures Destillat von Balsamdicke erhalten. ROSE. — Verändert sich nicht beim Ueberleiten von Salzsäuregas. ROSE.

Verbindungen. — *Mit Wasser?* Löst man krystallisches Elemiharz in so viel Weingeist, dass sich beim Erkalten nichts ausscheidet und verdunstet im Vacuum oder bei sehr gelinder Wärme, so scheiden sich aus der Flüssigkeit neben den Nadeln auch amorphe glasartige, häufig gelbgefärbte Massen, welche im Wasserbade kaum an Gewicht verlieren. Nicht völlig von dem krystallischen Harze getrennt, halten sie nach ROSE viel weniger, häufig nur 80 Proc., zuweilen nur 76 bis 40 Proc. Kohle und sind nach ihm durch Aufnahme von Wasser aus dem krystallischen Harze entstanden. Doch hielten andere glasartige Massen wieder 82 Proc. Kohle, so dass die Existenz eines Hydrats zweifelhaft erscheint.

Löst sich nicht in Wasser und vereinigt sich nicht mit *Basen.* Die weingeistige Lösung bildet mit *Ammoniak* eine Gallerte, sie wird durch weingeistiges *Kali* nicht getrübt. Weingeistiger *Bleizucker* und *Silbersalpeter* erzeugen keine Fällung, auch nicht auf Zusatz von wenig Ammoniak. ROSE.

Löst sich in kochendem *Weingeist* und scheidet sich beim Erkalten als Gallerte oder schwammige Masse ab. BONASTRE. Die weingeistige Lösung wird beim Erkalten milchig trübe und setzt dann Krystalle ab. ROSE. — Löst sich

leicht in *Aether*, daraus krystallisirend, auch in *Terpenthinöl*, weniger leicht in *Mandelöl*. Bonastre.

b. Das in kaltem Weingeist lösliche Elemiharz ist braungelb, spröde und durchsichtig, von Citronengeruch. Es wird durch Kochen mit Wasser weiss und undurchsichtig, ohne das Wasser zu färben. Vereinigt sich mit Basen. Johnston. — Hält bei 100° 77,57 Proc. C, 10,43 H und 12,00 O. Johnston. Hält 75,39 C, 11,89 H und 12,72 O. Rose. Nach Johnston = $C^{40}H^{32}O^{4}$.

13. *Epheuharz*. — Von *Hedera Helix*. Rothbraune oder grünliche, durchscheinende spröde Stücke, nach Brisson von 1,294 spec. Gew. Riecht schwach gewürzhaft, schmeckt schwach gewürzhaft und scharf. Hält 23 Proc. Harz, 7 Proc. Gummi, 70 Proc. Holzfaser mit Aepfelsäure und Salzen. Pelletier (*Bull. Pharm.* 4, 504). Verbrennt mit lebhafter Flamme und angenehmem Geruch. Liefert bei der trocknen Destillation anfangs saures, dann ammoniakalisches Wasser, gelbes und rothes Oel. Geoffroy. Dabei wird kein Umbelliferon erhalten, auch nicht, wenn man mit Vitriolöl verkohlt und mit Wasser auskocht. Sommer (*N. Br. Arch.* 98, 11).

14. *Euphorbium*. — Von *Euphorbia officinarum, antiquorum* und *canariensis*. Aeusserlich gelbliche oder bräunliche, inwendig weissliche, spröde oft hohle Stücke; sich in der Wärme erweichend. Geruchlos, der Staub erregt Niesen; beim Kauen sehr scharf und anhaltend brennend schmeckend. Liefert bei der trocknen Destillation kein Umbelliferon. Sommer. — Hält ein in Weingeist, Aether und Terpenthinöl lösliches, in Ammoniakwasser und warmer Kalilauge wenig lösliches, sprödes Harz, welches giftig wirkt, Braconnot, Brandes, auch Gummi, Wachs, Kautschuk und Aepfelsäure nebst äpfelsauren Salzen. S. Braconnot (*Ann. Chim.* 68, 44); Pelletier (*Bull. Pharm.* 4, 502); Brandes (*Repert.* 6, 145); Buchner u. Herberger (*Repert.* 37, 213).

Der *leicht lösliche Antheil des Euphorbiumharzes* wird durch Ausziehen mit kaltem Weingeist und Verdunsten der blassgelben Lösung als braungelbes Harz erhalten, welches beim Auskochen mit Wasser blassgelb, undurchsichtig wird und dem Wasser blassgelbe Farbe ertheilt. Durch Trocknen bei 100° wird es wieder durchsichtig braunroth und halbflüssig, nach dem Erkalten spröde. Es hält 74,03 bis 75,26 Proc. C, 9,83 bis 10,20 H, 15,14 bis 14,54 O, aber wohl von dem schwer löslichen Euphorbiumharze beigemengt. Johnston (*Phil. Trans.* 1840, 364).

Das *schwer lösliche Harz* krystallisirt kugelig-strahlig, leuchtet beim Reiben, verliert jedoch bei längerem Reiben diese Eigenschaft und erhält sie durch Umkrystallisiren aus Weingeist nicht wieder. Bonastre. — Dagegen scheidet sich nach Rose aus der heissen weingeistigen Lösung das schwerlösliche Harz beim Erkalten in amorphen stärkmehlartigen Massen, ein Mal mit 80,20 Proc. C, 11,12 H und 8,68 O, ein anderes Mal mit 78,55 Proc. C, 10,96 H und 10,49 O. Röthet in weingeistiger Lösung Lackmus nicht und schmeckt kaum scharf; die Lösung wird durch weingeistiges Kali, Bleizucker und Silbersalpeter auch nach Zusatz von wenig Ammoniak nicht gefällt, wässrige Kalilauge trübt sie und Ammoniakwasser fällt sie weiss, ohne eine Gallerte zu erzeugen. — Kocht man Euphorbium anhaltend mit Weingeist, so erfolgt beim Erkalten keine Ausscheidung, beim Verdunsten im Vacuum bleibt ein durchsichtiger Terpenthin, in dem sich beim Stehen undurchsichtige weisse Massen bilden, etwas ärmer an Kohle (77,29 und 78,64 Proc.) als das schwerlösliche Harz. Rose (*Pogg.* 33, 52; 53, 369).

S. über das Harz von *Euphorbia Cyparissias* John, über den Milchsaft von *Euphorbia myrtifolia* Ricord Madianna (*J. Pharm.* 18, 589).

15. *Gomartharz* von *Bursera gummifera*. Fest, trocken, nur im Innern etwas weich, fast weiss und von krystallischer Textur, zeigt Höhlen mit glänzenden Krystalldrusen. Wenig schmelzbar, vertheilt sich in kochendem Wasser zu klebrigen Körnern. Der Geruch steht zwischen dem des Terpenthins und Elemis. Liefert beim Destilliren mit Wasser ein flüchtiges Oel (VII, 279).

16. *Gummigutt. Gutti.* — Das von *Hebradendron Cochinchinense*, LINDT, aus Siam kommt allein in den Handel in Röhren, Kuchen und als gemeines Gummigutt. S. HANBURY (*N. Repert.* 14, 1). Cylindrische, $^3/_4$ bis 3 Zoll im Durchmesser haltende Massen oder dicke, pfundschwere Kuchen. Schmutzig-gelbbraun, die Oberfläche bestaubt, auf dem Bruch muschelig, glatt und glänzend. Spröde und zum schön gelben Pulver zerreiblich. Geruchlos, schmeckt anfangs wenig, dann scharf und kratzend, färbt den Speichel gelb. Erweicht beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. An der Lichtflamme entzündlich, brennt mit russender Flamme. Bildet mit Wasser eine schön gelbe Emulsion, löst sich in Weingeist und Aether unter Rücklassung von Gummi.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat werden Protocatechusäure und Phloroglucin erhalten, HLASIWETZ u. PFAUNDLER (*Wien. Acad. Ber.* 50, 52), auch Essigsäure (Metacetsäure, Buttersäure) und eine schwerlösliche Säure $C^{16}H^{8}O^{10}$, der aus Benzoe (VII, 1795) erhaltenen gleichend. HLASIWETZ u. BARTH (*Ann. Pharm.* 134, 281). Erzeugt bei der trocknen Destillation kein Umbelliferon. SOMMER.

Das Röhrengummigutt hält 72 Proc. Gummiguttgelb, 23 Proc. Gummi und 5 Proc. Wasser, die übrigen Sorten halten meist weniger Gelb, auch Stärkmehl und Holzfaser. CHRISTISON. S. die Analysen von BRACONNOT (*Ann. Chim.* 68, 33), JOHN (*Chem. Schrift.* 4, 190), CHRISTISON (*Ann. Pharm.* 19, 221; Ausf. 23, 172; Ausz. 76, 343), BÜCHNER (*Ann. Pharm.* 45, 72).

Gummiguttgelb.

BRACONNOT. *Ann. Chim.* 68, 36. — JOHN. *Chem. Schrift.* 4, 193.
UNVERDORBEN. *N. Tr.* 8, 1, 60.
CHRISTISON. *Ann. Pharm.* 23, 185.
JOHNSTON. *Phil. Trans.* 1839, 281.
PH. BÜCHNER. *Ann. Pharm.* 45, 72.

Harziges Gummiguttgelb. Gambodic acid, JOHNSTON. — Hauptsächlich von JOHNSTON und BÜCHNER, aber mit nicht völlig übereinstimmenden Resultaten untersucht.

Darstellung. 1. Man erschöpft Gummigutt mit absolutem Aether, verdunstet die dunkelgelbe Lösung und erhitzt die zurückbleibende hyacinthrothe durchscheinende Masse, welche erst bei starker Hitze den Aether verliert, bis sie hart und spröde geworden ist. CHRISTISON. JOHNSTON. — 2. Man zieht Gummigutt mit Weingeist aus und fällt mit Wasser oder 3. man zieht mit Kali aus und fällt mit Salzsäure. JOHNSTON. — Das durch Aether ausgezogene Gelb hält etwas Kalk, wird es in Kalilauge gelöst und durch Salzsäure gefällt, so hat es durch Waschen nicht zu entfernendes Kali aufgenommen; das aus der ammoniakalischen Lösung durch Salzsäure gefällte Gelb ist aschenfrei, aber wasserhaltig. BÜCHNER.

Eigenschaften. Kirschrothe oder fast undurchsichtige Masse, zum schön gelben Pulver zerreiblich. Geruchlos, geschmacklos; reagirt sauer. — Das aus der ammoniakalischen Lösung gefällte Gelb, längere Zeit bei 100° erhalten, schmilzt zur undurchsichtigen zähen Masse, welche bei starker Hitze noch viel Wasser verliert, dabei dünnflüssiger, nach dem Erkalten brüchig und spröde wird. BÜCHNER. — Verändert sich nicht bei 177°. JOHNSTON.

Berechn. nach JOHNSTON.			JOHNSTON. Mittel bei 100°.	BÜCHNER. Mittel.
40 C	240	73,17	71,53	72,05
24 H	24	7,32	7,29	7,23
8 O	64	19,51	21,18	20,72
$C^{40}H^{24}O^{8}$	328	100,00	100,00	100,00

JOHNSTON giebt auch die Formel $C^{40}H^{24}O^{9}$, BÜCHNER für das Gelb in den Salzen die Formel $C^{60}H^{35}O^{12}$, er berechnet anscheinend das Atomgewicht der Kohle zu 6,12.

Zersetzungen. Stösst bei 204° weisse Dämpfe aus, wird dunkler und hält jetzt 72,79 Proc. C, 6,60 H, 22,61 O; nunmehr mit Weingeist behandelt, bleibt etwa die Hälfte ungelöst als gelbes Pulver mit 70,70 Proc. C, 7,03 H, 22,27 O, unveränderlich bei 204°, bei 260° zersetzbar ohne zu schmelzen. Johnston. — Löst sich nur theilweis in *Salpetersäure*, Büchner; beim Erhitzen mit 8 Th. Salpetersäure und Eindampfen zum Syrup sondert sich eine bittere Materie ab, in der Lösung bleibt auch Oxalsäure (und Aepfelsäure). Braconnot. Das Gummigutt liefert mit conc. Salpetersäure Krystalle, dem Mangostin (VII, 1750) einigermassen ähnlich. Schmid (*Ann. Pharm.* 93, 87). — Löst sich in *Vitriolöl* mit rother Farbe und wird durch Wasser etwas verändert gefällt. Büchner. — *Chlor* entfärbt das in Wasser vertheilte Gelb, durch Verdunsten zur Trockne und Behandeln mit kochendem Wasser erhält man eine blassgelbe, in Wasser unlösliche, chlorhaltige Substanz. Braconnot.

Verbindungen. Löst sich nicht in *Wasser*. — Vereinigt sich mit den Basen, die *Gambodiates* Johnston's bildend.

Ammoniaksalz. — Das Gelb verschluckt Ammoniakgas, so dass es sich dann ein wenig in Wasser löst und mit Kali Ammoniak entwickelt. Unverdorben. Es löst sich in warmem wässrigen Ammoniak langsam mit tief hyacinthrother Farbe und wird daraus durch kohlensaures Ammoniak oder Kali gefällt. Büchner. Beim Verdunsten bleibt ein spröder ammoniakhaltiger Rückstand von Gummiguttfarbe, nicht in Wasser löslich. Johnston.

Kaliverbindung. — Das Gelb löst sich nicht in selbst warmer conc. Kalilauge, aber leicht in mit 8 Th. Wasser verdünnter mit dunkelrother Farbe. Es entwickelt beim Kochen mit kohlensauren Alkalien Kohlensäure. Die Lösungen werden durch conc. reines oder kohlensaures Kali je nach der Concentration flockig oder gallertartig gefällt. Die durch Auflösen in absolutem Weingeist von beigemengtem kohlensauren Kali befreite Verbindung ist eine pflasterartige zusammenhängende Masse, neutral, leicht löslich in Wasser und in absolutem Weingeist mit dunkelbrauner Farbe. Büchner.

Natronverbindung. — Aus der conc. wässrigen Kaliverbindung fällt gesättigte Kochsalzlösung die Natronverbindung als Gallerte oder bei grösserer Concentration als zusammenhängende Masse, welche der Kaliverbindung gleicht, aber messingartigen Metallglanz zeigt und sich etwas schwieriger in Wasser löst. Büchner.

Die Salze der *Erdalkalien* und *schweren Metalloxyde* sind gelbe, nicht in Wasser und wenig in Weingeist lösliche Pulver. Nach dem Trocknen werden sie bei 204° nicht zersetzt, aber riechen dabei nach der Säure. Johnston.

Barytsalz. — Man fällt das kalte wässrige Ammoniaksalz mit salzsaurem Baryt und wäscht, so lange das Filtrat mit salpetersaurem Silberoxyd noch Chlorsilber abscheidet. — Voluminöse, schleimige, dunkelziegelrothe Flocken, etwas in heissem Wasser und fast ebenso leicht in absolutem Weingeist löslich; aus der letzteren Lösung fällt Vitriolöl die schwefelsäurefreie Verbindung des Gummiguttgelb mit Baryt, nach dem Verdünnen mit Wasser aber diese Verbindung und schwefelsauren Baryt. — Hält 65,15 Proc. C, 6,48 H, 18,06 O und 10,31 BaO = $4C^{60}H^{35}O^{12},3BaO$. Büchner.

Strontiansalz. — Man fügt zu weingeistigem salpetersauren Strontian Ammoniak und die weingeistige Lösung des Gummiguttgelb. Der gelbe Niederschlag hält bei 182° getrocknet 9,88 Proc. SrO ($3C^{40}H^{24}O^{8},2SrO$ = 9,56 Proc. SrO). Johnston.

Kalksalz. — Aus weingeistigem salzsauren Kalk, Ammoniak und dem weingeistigen Gelb wird ein gelber Niederschlag erhalten, welcher bei 182° 6,12 Proc. CaO hält ($3C^{40}H^{24}O^{8},2CaO$ = 5,38 CaO). Johnston.

Das *Magnesiasalz* hält 4,6 Proc. MgO, das braungelbe *Zinksalz* 11,10 Proc. ZnO ($C^{40}H^{24}O^{8},ZnO$ = 10,95 Proc. ZnO). Johnston. — Das Ammoniaksalz fällt *Einfach-Chlorzinn* schön gelb, Büchner, das Kalisalz *Eisenvitriol* braun. Pelletier.

Bleisalze. — Das Ammoniaksalz fällt Bleizucker gelbroth, Bleiessig dunkelorangefarben. Büchner. — a. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt mit Ammoniak versetzter Bleizucker ein gelbes Pulver mit 49,23 Proc. Bleioxyd ($C^{40}H^{24}O^{8}$,3PbO = 49,4 Proc. PbO). Johnston. — b. Der aus dem kalten wässrigen Ammoniaksalz bei kleinem Ueberschuss an Ammoniak durch Bleizucker gefällte Niederschlag ist röthlich gallertartig; kochend gefällt ist er flockig, leichter zu waschen, nach dem Trocknen zum leichten ziegelrothen Pulver zerreiblich. Löst sich nicht in Wasser und wasserhaltigem, etwas in absolutem Weingeist, aus dieser Lösung fällt Vitriolöl nichts und erst bei Zusatz von Wasser ein Gemenge von schwefelsaurem und Gummigutt-Bleioxyd. — Hält im Mittel 46,24 Proc. C, 4,62 H, 14,66 O und 34,48 PbO = $2C^{60}H^{35}O^{12}$,5PbO. Büchner. — c. Aus dem weingeistigen Gelb fällt weingeistiger Bleizucker gelbes Pulver mit 19,47 Proc. PbO bei 100 bis 188° ($3C^{40}H^{24}O^{8}$,2PbO = 18,54 Proc. PbO). Johnston. Der Niederschlag löst sich nicht in Wasser, schwer in Weingeist, leicht in Aether und hält 14,96 Proc. PbO. Unverdorben. [2($C^{40}H^{24}O$), PbO = 14,58 PbO]. — d. Beim Zerlegen von a mit Essigsäure bleibt ein gelbes Pulver mit 14,78 Proc. PbO ungelöst. Dasselbe Salz mit 13,88 Proc. PbO fällt Ammoniak aus der von c. abfiltrirten, wohl noch viel Harz haltenden Lösung. Johnston.

Kupferoxydsalze. — Das Ammoniaksalz fällt Kupfervitriol grün. Büchner. Unverdorben erhielt eine braunrothe Verbindung mit 4,58 Proc. CuO, löslich in Aether; Johnston beschreibt braungelbe Niederschläge 18,9, auch 14,66 und 10,62 Proc. CuO haltend.

Silbersalze. — a. Weingeistiger Silbersalpeter scheidet aus weingeistigem Gelb erst auf Zusatz von Ammoniak gelben Niederschlag, der sich an der Luft dunkelgrün färbt und im Mittel 15,66 Proc. AgO hält. Johnston. — b. Fügt man zu wässrigem ammoniakalischen Silbersalpeter allmählich unter Umrühren wässriges Ammoniaksalz, so entsteht ein gelber Niederschlag, welcher sich in mehr Ammoniaksalz löst, durch Silbersalz wieder gefällt wird und sich beim Stehen zu braunen Flocken vereinigt. Hält nach dem Trocknen bei 121°, bis er nicht mehr weich ist, 9,71 Proc. AgO. Johnston. — c. Büchner, der umgekehrt das etwas überschüssiges Ammoniak haltende wässrige Ammoniaksalz mit salpetersaurem Silberoxyd fällt, erhält in der Kälte einen schmutzig-gelben, etwas schleimigen Niederschlag, der beim Kochen flockig, leichter auszuwaschen ist. — Blass braungelbes, leicht zerreibliches Pulver, löslich in Ammoniak. Büchner.

Nach Johnston.			Johnston. a.	Büchner. c.
80 C	480	62,17	60,37	57,94
48 H	48	6,22	6,03	5,74
16 O	128	16,58	17,72	17,59
AgO	116	15,03	15,88	18,73
$2C^{40}H^{24}O^{8}$,AgO	772	100,00	100,00	100,00

Nach Büchner $C^{60}H^{35}O^{12}$,AgO.

Das Gelb löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

17. *Gummilack.* — Nach dem Stich von *Coccus Lacca* aus den Zweigen von *Aleurites laccifera*, *Croton aromaticus*, *Butea frondosa*, *Ficus religiosa* und *Zizyphus Jujuba* in Ostindien ausschwitzend. Das an den Zweigen sitzende *Stocklack (Lacca in Ramulis)* liefert, wenn es abgelöst und durch Kochen mit sodahaltigem Wasser vom meisten Farbstoff befreit wird, das *Körnerlack (Lacca in granis)*; durch Erhitzen und Durchseihen wird das *Schellack* gewonnen. — Kochen des Stocklacks mit Wasser und Fällen mit Alaun liefert das *Lac Dye*. Stocklack ist dunkelrothbraun, Körner- und Schellack sind gelbbraun, orange bis schwarz, diese verschiedenen Arten sind durchscheinend, hart, von muscheligem glänzenden Bruch.

Das Stocklack hält Harz, Lackstoff und Farbstoff, FUNKE (*A. Tr.* 18), nach HATSCHETT auch Wachs und Kleber. Die dem Stocklack beigemengten Verunreinigungen halten Schwefelarsen. BÜCHNER (*Ann. Pharm.* 59, 96). Es färbt nach UNVERDORBEN Wasser rothbraun, worauf Schwefelsäure rothbraunen pulvrigen Niederschlag fällt.

Das Körnerlack hält nach JOHN (*Chem. Schriften* 5, 1) 2 leichter lösliche und ein unlösliches Harz (= Lackstoff), Wachs, Farbstoff, Bitterstoff, Aschenbestandtheile und Beimengungen. UNVERDORBEN (S. dessen ausführl. Analyse *Pogg.* 14, 119) unterscheidet 5 verschiedene Harze im Körnerlack. NEES v. ESENBECK u. MARQUART (*Ann. Pharm.* 13, 286) fanden dem Carmin ähnlichen Farbstoff, durch Wasser auszuziehen, Wachs, Lackstoff und 2 Harze, deren eins sich in Aether auflöst.

Das Schellack (von 1,139 spec. Gew., BRISSON) hält 2 Harze und Wachs, keinen Lackstoff, ein falsches Schellack hielt Lackstoff, 3 Harze, Wachs und Spuren von Lacksäure. NEES v. ESENBECK u. MARQUART. — Schellack löst sich leicht in wässriger Salzsäure, Essigsäure, Kali, Natron und Borax, nicht in Ammoniak. HATSCHETT. Im verschlossenen Gefässe mit wenig conc. Ammoniakwasser digerirt, schwillt Gummilackpulver zur Gallerte auf, welche sich bis auf Wachs und Beimengungen in Wasser löst. Kaltes wässriges Kali löst Gummilack leicht, die Lösung ist nicht durch überschüssiges Kali fällbar. Conc. wässriges kohlensaures Kali löst nur etwas Farbstoff und bildet ein geschmolzenes Harzkali, das nach dem Waschen mit kaltem Wasser sich leicht in kochendem löst, die Lösung bleibt beim Erkalten klar, oder gesteht bei zu viel kohlensaurem Kali zur Gallerte, sie wird durch Säuren in klebenden Flocken gefällt. BERZELIUS (*Pogg.* 10,255; 12, 426). — Gummilack löst sich ziemlich in Holzgeist, durch Wasser fällbar, GMELIN, vollständig in Fuselöl, Mylaldehyd, ziemlich gut in Baldriansäure und wenig in Baldrianmylester, TRAUTWEIN; theilweis in kaltem Kreosot, REICHENBACH; erst in mehr als 100 Th. kochendem Steinöl, SAUSSURE, wenig in Benzol, doch mischt sich Benzol mit der gesättigten Lösung in Holzgeist oder Weingeist. MANSFIELD. Gegen Aceton zeigen die Handelssorten verschiedenes Verhalten, gebleichter Schellack löste sich in 1½ Th. zum dicken ölartigen Firniss, anderer in 3½ Th., noch anderer nicht in Aceton. WIEDERHOLD (*Polyt. Notizbl.* 19, 214). Schellack löst sich nur unvollständig in schmelzendem Talg, NICHOLSON, nicht merklich in Ricinusöl. STICKEL.

Der *Lackstoff* bleibt beim Ausziehen des Körnerlacks mit Weingeist, Wasser und heissem Weingeist als spröde durchscheinende gelbbraune Masse zurück, durch Abschlämmen zu reinigen. JOHN. Er ist nach BÜCHNER als ein Gemenge von Harz und Wachs zu betrachten. — Bildet mit Salpetersäure Kleesäure und Talg. Löst sich völlig in Kalilauge, nicht durch Salmiak fällbar, Salzsäure fällt ein klebriges in Weingeist und Aether lösliches Harz. Löst sich nicht in Ammoniakwasser, nicht in kaltem und kochendem Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen, aber in Eisessig und in warmem Weingeist, welcher etwas Schwefelsäure oder Salzsäure hält, UNVERDORBEN, bis auf 5 Proc. Wachs. NEES v. ESENBECK u. MARQUART. — Die *Lacksäure* von PEARSON (*Phil. Transact.* 1794, 383) und JOHN krystallisirt in Nadeln. Sie bleibt in Lösung, wenn man die weingeistige Stocklacklösung mit Wasser fällt und wird durch Verdunsten des Filtrats und Ausziehen mit Aether erhalten. Zerfliessliche saure Krystalle, welche Eisenoxydsalze mit weisser Farbe, auch Blei- und Quecksilbersalze fällen, mit den Alkalien, Kalk und Baryt zerfliessliche, in Weingeist lösliche Salze bilden. JOHN.

Das *Bleichen des Schellacks* geschieht im Grossen durch Chlor oder Chlorverbindungen, aber gekörnte Knochenkohle eignet sich besser, ELSNER (*J. pr. Chem.* 35, 374), und besonders gut mit Salzsäure gereinigtes, nicht wieder getrocknetes Knochenschwarz. KR. Löst man 25 Th. Schellack mit Hülfe von 10 Th. Soda in 600 Th. Wasser, versetzt mit verdünntem unterchlorigsauren Natron, welches aus 30 Th. Chlorkalk bereitet ist, dann mit Salzsäure, so lange sich der Niederschlag noch löst, stellt 1 bis 2 Tage in die Sonne, filtrirt, versetzt mit schweflig-

saurem Natron und fällt mit Salzsäure, so wird ganz weisses seidenglänzendes Schellack erhalten, völlig löslich in Weingeist. SAUERWEIN (*Hannov. Gewerbebl.* 1862, July-Aug.; *Chem. Centr.* 1863, 89).

18. *Icicaharz.* — Von Cayenne. Gelbweisse Stücke oder durchsichtige Körner, von angenehmem Geruch, der beim Erwärmen oder Pulvern hervortritt. Zerreiblich, knirscht zwischen den Zähnen und schmeckt wenig. Liefert beim Destilliren mit Wasser kein flüchtiges Product und theilt dem Wasser nichts mit. Erfordert zur vollständigen Lösung 55 Th. kalten Weingeist von 36°, 15 Th. kochenden und $3^1/_2$ Th. kaltes Terpenthinöl. — Besteht aus 3 neutralen Harzen, dem Brean, Ican und Colophan, welche sich sämmtlich nicht in Alkalien lösen und Blei- und Silbersalze nicht fällen.

Darstellung der 3 Harze. Man löst das gepulverte Icicaharz in kochendem Weingeist, filtrirt heiss und lässt erkalten, wo das Brean krystallisirt. Aus der Mutterlauge wird durch Einengen zuerst noch unreines Brean, dann Ican erhalten, während das viel löslichere Colophan gelöst bleibt.

a. *Brean.* — Weisse perlglänzende sternförmig vereinigte Nadeln, die bei etwa 157° schmelzen, beim Erkalten zäh und fadenziehend, bei 105° wieder fest werden. Geschmacklos. Neutral.

	Bei 120°.		SCRIBE. Mittel.
80 C	480	84,06	83,92
67 H	67	11,73	11,82
3 O	24	4,21	4,26
$C^{80}H^{64}$,3HO	571	100,00	100,00

Brennt mit russender Flamme. — Schmilzt bei der *trocknen Destillation*, färbt sich gelb, dann braun, giebt flüchtiges Oel aus und ein gelbes amorphes Sublimat, während Kohle bleibt. — Entwickelt mit heisser *Salpetersäure* rothe Dämpfe und verwandelt sich in eine gelbe Masse, zum Theil in der Säure löslich und daraus durch Wasser fällbar. — Löst sich in kaltem *Vitriolöl* mit rother Farbe.

Löst sich nicht in *Wasser* und *Alkalien*, in 100 Th. kaltem *Weingeist*, 4,4 Th. Aether. SCRIBE.

b. *Ican.* — Gleicht dem Brean im Aussehen, Schmelzpunct, Verhalten bei der trocknen Destillation, gegen Säuren und Alkalien, aber löst sich schon in 50 Th. kaltem Weingeist.

	Bei 120°.		SCRIBE. Mittel.
160 C	960	82,12	82,01
137 H	137	11,72	11,64
9 O	72	6,16	6,35
$2C^{80}H^{64}$,9HO	1169	100,00	100,00

c. *Colophan.* — Gelbe, amorphe Masse, unter 100° schmelzend, in weingeistiger Lösung sehr schwach sauer. Löst sich nicht in Alkalien, sehr leicht in Weingeist. Hält 77,93 Proc. C, 10,69 H und 11,47 O. SCRIBE (*Compt. rend.* 19, 129; *N. Ann. Chim. Phys.* 13, 166).

19. *Labdanum* oder *Ladanum.* — Ueberzieht als schmierige, nachher trocknende Materie den *Cistus creticus.* Schwarzbraun, weich, von 1,186 spec. Gew., BRISSON, angenehmem Geruch und bitterem Geschmack Hält nach GUIBOURT 86 Proc. Harz mit flüchtigem Oel, 7 Proc. Wachs, auch in Wasser lösliche, Aschenbestandtheile und Verunreinigungen; nach PELLETIER (*Bull. Pharm.* 4, 503) 20 Proc. Harz, 1,9 Wachs, 3,6 Gummi, 1,9 flüchtiges Oel, Aepfelsäure, äpfelsauren Kalk nebst 72 Proc. eisenhaltigen Sand.

Löst sich beim Uebergiessen mit kaltem Weingeist von 0,83 spec. Gew. höchstens zu $^1/_4$ mit brauner Farbe; das Gelöste bleibt beim Verdunsten als dunkelbraune durchsichtige Masse zurück, die an Wasser bittere und färbende Stoffe abtritt. Kocht man daher das Labdanum wiederholt mit Wasser, zieht den Rest mit Weingeist aus und verdunstet die Tinctur in dünnen Schichten bei 100°, so bleibt das reinere Harz zurück, welchem Wasser noch etwas Bitterstoff entzieht, ohne seine Zusammensetzung zu ändern. Es hält im Mittel 73,20 Proc. C, 10,01 H, 17,79 O, der Formel $C^{40}H^{32}O^{7}$ entsprechend. JOHNSTON (*Phil. Trans.* 1840, 344). — Labdanum liefert bei der trocknen Destillation kein Umbelliferon. SOMMER.

20. *Harz von Laëtia resinosa.* — Kleine gelbweisse durchsichtige Körner, spröde, von muschligem Bruch. Riecht schwach gewürzhaft. Lässt beim Destilliren mit Wasser wenig flüchtiges Oel übergehen, ohne an das rückständige Wasser etwas abzugeben. Schmilzt beim Erhitzen, bläht sich auf, verbrennt mit weisser, stark russender Flamme, bituminöse Kohle lassend. Löst sich völlig in kochendem Weingeist, beim Erkalten scheidet sich ein Theil ab. MACAIRE-PRINSEP (*Bibl. univ.* 45, 431).

21. *Masopin.* — Ein krystallisirbares Harz, welches einen Bestandtheil der Saftes der Dschilte, eines mexicanischen Baumes bildet. Der als cylindrische Masse eingeführte getrocknete Saft im zerkleinerten Zustande mit Wasser ausgekocht, bleibt als zähe elastische Masse zurück, aus welcher absoluter Weingeist das Masopin auszieht, Kautschuk zurücklassend. Es wird durch Wasser aus der weingeistigen Lösung gefällt und aus Aether in weissen seidenglänzenden Nadeln, oft büschelförmig vereinigt, erhalten. Schmilzt bei 155°, erstarrt beim Erkalten zur spröden Glasmasse von muschligem Bruch, welche bei 69 bis 70° schmilzt. Geschmacklos, geruchlos, beim Schmelzen angenehm riechend.

	Krystalle.		GENTH. Mittel.
44 C	264	83,54	83,46
36 H	36	11,39	11,48
2 O	16	5,07	5,06
$C^{44}H^{36}O^{2}$	316	100,00	100,00

Liefert bei der trocknen Destillation 1. ein braunes Oel, welches beim Rectificiren über Kalkhydrat weingelb und dünnflüssig wird, nach Ingwer riechend, mit 88,02 Proc. C, 11,49 H; 2. eine Säure, welche durch Ammoniak dem rohen Oel entzogen und aus der ammoniakalischen Lösung durch Salzsäure in perlglänzenden Blättchen gefällt wird. Nach dem Binden an Kalk und Fällen mit Salzsäure bildet sie feine blendendweisse Nadeln; ihr Silbersalz ist weiss, riecht beim Verbrennen nach Zimmtsäure und hält 45,49 Proc. AgO. — Salpetersäure greift Masopin anfangs heftig an und löst es bei langem Kochen zur klaren Flüssigkeit, die beim Abdampfen eine zähe, amorphe Masse lässt, in Wasser mit weingelber Farbe löslich. Diese Säure hält im Silbersalz 45,46 Proc. AgO, auch 30,35 C, 3,37 H. GENTH (*Ann. Pharm.* 46, 124).

22. *Mastix.* — Von *Pistacia Lentiscus.* Gelbliche, durchscheinende Körner von 1,04 PFAFF, 1,074 BRISSON, 1,07 spec. Gew. SCHRÖTTER. Auf dem Bruch glasglänzend und durchsichtig, wird zwischen den Zähnen weich, schmilzt nach JOHNSTON bei 100°, erweicht nach SCHRÖTTER bei 80° und fängt bei 105 bis 120° zu schäumen an unter anfangender Zersetzung. Die weingeistige Lösung, nicht das wässrige Decoct röthet Lackmus. BOUILLON-LAGRANGE u. VOGEL. Liefert bei der trocknen Destillation Theer und Essigsäure, SCHRÖTTER, kein Umbelliferon, SOMMER; liefert anfangs saures Wasser, dann bei stärkerem Erhitzen blassgelbes, erst dünneres, dann dickflüssiges Oel, es bleibt ein schwarzer, in Weingeist unlöslicher Rückstand, JOHNSTON. Löst sich in Salpetersäure unter Zersetzung, Campbresinsäure erzeugend, SCHWANERT, in kaltem Vitriolöl durch Wasser fällbar. Verschluckt etwas Ammoniakgas und löst sich in wässrigen

Alkalien. S. unten. Löst sich in Weingeist unter Rücklassung von Betaharz, nach WIEDERHOLD leicht und reichlich in Aceton, nach MANSFIELD reichlich in Benzol. Löst sich in fetten und flüchtigen Oelen; nach REICHENBACH in kaltem Kreosot und in Steinöl beim Erwärmen, einen weisstrüben Rest lassend; nach STICKEL etwas in Ricinusöl.

Besteht aus wenig flüchtigem Oel, einem löslichen sauren Harze und einem nicht sauren unlöslichen. — Ganzer ausgesuchter Mastix hielt 78,91 Proc. C, 10,42 H und 10,67 O. SCHRÖTTER (*Pogg.* 59, 68).

Alphaharz des Mastix. — 1. Wird die kalte weingeistige Lösung des Mastix verdunstet und der blassgelbe, bei 100° schmelzbare Rückstand 18 Stunden bei 176° erhalten, so zeigt derselbe die Zusammensetzung a. — Er hält so noch Betaharz beigemengt, welches durch Verdünnen mit viel Weingeist meist gefällt werden kann, b ist die Zusammensetzung des so gereinigten Harzes nach 18-stündigem Erhitzen auf 126°, c nach dem Erhitzen auf 176°. — Aber bei diesem Erhitzen auf 176° stösst das Harz weisse Dämpfe aus, verliert seinen Geruch, und lässt dann beim Behandeln mit Weingeist viel röthliches Harz d zurück, während e in Lösung geht. d scheidet sich aus der Lösung in kochendem Weingeist als gelbes Pulver, e ist eine durchsichtige rothgelbe Masse.

2. Kocht man käuflichen Mastix zuerst einige Stunden mit Wasser, wodurch er weiss, undurchsichtig und weniger schmelzbar wird, wohl durch Verlust von flüchtigem Oel, so löst Weingeist den Rest langsamer als vorher. Man verdunstet die weingeistige Lösung, kocht den Rückstand längere Zeit mit Wasser, um anhängenden Weingeist zu verjagen und erhitzt ihn 48 Stunden auf 100°, wobei er weich wird, ohne völlig zu schmelzen. Das so erhaltene undurchsichtige, blassgelbe Harz und das durch weiteres Erhitzen auf 115° erhaltene geschmolzene, schön rothgelbe und durchsichtige zeigen die Zusammensetzung f und sind bis auf Spuren in Weingeist löslich.

Analysen und Formeln von JOHNSTON.

	a.	b.	c.	d.	e.	f.
	$C^{40}H^{32}O^4$	$C^{40}H^{31}O^4$	$C^{40}H^{30}O^4$		$C^{40}H^{33}O^3$	$C^{40}H^{31}O^4$
C	77,32	78,35	78,71	77,76	79,42	78,19
H	10,40	10,15	10,22	10,12	10,88	10,33
O	12,28	11,50	11,07	12,12	9,70	11,48
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

3. Wird das Alphaharz in einer Retorte 24 Stunden geschmolzen erhalten, so dass die Temperatur in den letzten 24 Stunden auf 132° steigt, so geht Wasser mit wenig einer krystallisirbaren Säure fort. Unterbricht man das Erhitzen, sobald sich eine blassgelbe Flüssigkeit im Halse der Retorte zeigt, und kocht den rothen Rückstand mit Weingeist aus, so theilt er sich in einen unlösliches dunkelgelbes Pulver g (durch kochendes Wasser aus der Retorte zu entfernen und nicht bei 132° schmelzbar), in ein blassgelbes Harz h, welches sich aus der weingeistigen Lösung beim Erkalten scheidet, und ein rothgelbes durchsichtiges Harz i, welches gelöst bleibt. Für g giebt JOHNSTON die Formel $C^{40}H^{30}O^6$ oder $C^{40}H^{31}O^5$, für i die Formel $C^{40}H^{32}O^3$; also zerfällt das Alphaharz $C^{40}H^{31}O^4$ bei längerem Erhitzen in ein Harz mit 3 und eins mit 5 At. Sauerstoff. JOHNSTON.

Analysen von JOHNSTON.

	g.	h.	i.
C	76,00	78,14	76,94
H	9,86	9,74	10,35
O	14,14	12,12	12,71
	100,00	100,00	100,00

Bleisalze des Alphaharzes. — a. *Halbsaures.* Fällt man das weingeistige Alphaharz mit weingeistigem Bleizucker, filtrirt vom weissen Niederschlage c ab und versetzt das Filtrat behutsam mit Ammoniak, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher beim Auskochen mit Weingeist a ungelöst lässt, während der Weingeist c beim Erkalten absetzt. — b. *Einfach.* Kocht man den wie oben erhaltenen Niederschlag nicht feucht, sondern nach dem Trocknen mit Weingeist aus, so bleibt b ungelöst. — c. *Anderthalb.* Weisser Niederschlag, welcher bei 100° gelb wird, bei 177° zur blassgelben Masse ohne Zersetzung schmilzt.

Analysen und Formeln von Johnston.
Bei 149°.

	a.	b.	c.
	$C^{40}H^{31}O^4,2PbO$	$C^{40}H^{31}O^4,PbO$	$3C^{40}H^{31}O^4,2PbO$
C	45,55	57,64	64,64
H	5,70	7,37	8,45
O	7,39	8,66	8,66
PbO	41,36	26,33	18,25
	100,00	100,00	100,00

Silbersalz des Alphaharzes. — Fällt man das weingeistige Harz mit weingeistigem und mit Ammoniak versetzten Silbersalpeter, so entsteht ein weisser Niederschlag, den man auf dem Filter mit kaltem Weingeist wäscht und bei 149° trocknet (Analyse a). — Wird derselbe in kochendem Weingeist gelöst, so scheidet die schwach gefärbte Lösung beim Erkalten dicken weissen Niederschlag b aus, welcher bei 149° zur dunklen Masse zusammenklebt und bei 177° zu schmelzen anfängt. — Die von a abfiltrirte Lösung mit mehr salpetersaurem Silber versetzt, scheidet c ab. Diese Salze sind $2C^{40}H^{30}O^3,AgO$ oder $2C^{40}H^{31}O^4,AgO$. Johnston.

Analysen von Johnston (bei 121 bis 149°).

	a.	b.	c.
C	63,00	67,25	65,21
H	8,30	8,64	8,53
O	9,44	7,16	9,76
AgO	19,26	16,95	16,50
	100,00	100,00	100,00

Betaharz oder schwerlösliches Harz des Mastix. Masticin. — Von Neumann (*Dessen Chymie* 2, 3, 11) und Matthews (*Nicholson Journ.* 10, 247) bemerkt, bildet nach Ersterem $^1/_{12}$, nach Letzterem $^1/_5$ des Mastix. — Bleibt beim Auflösen desselben in Weingeist zurück als weisser durchscheinender zäher Rückstand, der sich in sehr lange Fäden ziehen lässt. Wird durch Kochen mit Wasser härter, wenig elastisch, aber durch Trocknen bei 149° gewinnt es seine Elasticität wieder. — Schwillt beim Erhitzen auf und entwickelt Steinölgeruch, die poröse Masse ist nach dem Erkalten spröde und sauerstoffreicher als vorher. Johnston. Beim Verbrennen riecht es wie Mastix, nicht wie Kautschuk. — Löst sich nicht merklich in kochendem Weingeist, leichter bei Gegenwart von Alphaharz, auch leichter nach dem Trocknen, Pulvern und Aufbewahren. Löst sich in Aether und Terpenthinöl, nicht in Kalilauge. Johnston (*Phil. Trans.* 1839, 132). — Kunde (*Berl. Jahrb.* 1795, 142); Funke (*A. Tr.* 18, 2, 150). Brande (*Berl. Jahrb.* 1808, 110). Bonastre (*J. Pharm.* 8, 575).

Berechnung nach Johnston.			Johnston.
40 C	240	83,63	82,61
31 H	31	10,80	11,01
2 O	16	5,57	6,38
$C^{40}H^{31}O^2$	287	100,00	100,00

23. ***Myrrhe.*** — Von *Balsamodendron Myrrha.* Gelb, braun oder röthlich mit weissen Flocken, durchscheinend, spröde. Riecht angenehm, von etwas scharfem und bitterem Geschmack. Oelreiche Myrrhe reagirt neutral, ölarme sauer. Bley u. Diesel. Spec. Gew. 1,12 bis 1,18. Ruickholdt. Schmilzt nicht im Feuer und entflammt sich nur schwierig. Liefert bei der trocknen Destillation kein Umbelliferon, Sommer; beim Schmelzen mit Kalihydrat eine Säure, der aus Guajak erhaltenen gleichend. Hlasiwetz u. Barth (*Krit. Zeitschr.* 7, 285). Färbt sich mit conc. Salpetersäure schwarzbraun und die Säure schmutzigviolett, mit Myrrhentinctur befeuchtetes Fliesspapier wird durch rauchende Salpetersäure dauernd blauroth gefärbt. Martiny. Ruickholdt. — Liefert beim Destilliren mit Wasser flüchtiges Oel (VII, 371), wegen Gehalt an Ameisensäure sauer reagirendes Wasser, Bley u. Diesel, dabei sublimirt in den oberen Theil der Retorte ein weisser Harzanflug, auch löst sich die Myrrhe fast ganz. Ruickholdt. Das mit Myrrhenpulver geschüttelte Wasser fällt Bleisalze. Bley u. Diesel. Bildet mit Weingeist eine hellgoldgelbe Tinctur und lässt weissen Rückstand. Bley u. Diesel (*N. Br. Arch.* 43, 304).

Hält flüchtiges Oel, Harz (= Myrrhin), welches nach Brandes durch Aether weiter zerlegbar, Gummi und 3,6 Proc. Asche, meist kohlensauren Kalk und Magnesia. Der in Wasser lösliche Theil hält ein durch Bleizucker und ein 2. durch Bleiessig fällbares Gummi. Hekemeijer (*Lieb. Kopp* 1858, 482). — Pelletier (*Bull. Pharm.* 4, 54). Brandes (*Taschenb.* 1819, 51).

Das durch Verdunsten der weingeistigen Tinctur erhaltene rothbraune spröde neutrale Harz von 90—95° Schmelzpunct ist Ruickholdt's ***Myrrhin.*** Es stösst beim Erhitzen weisse Dämpfe von Myrrhengeruch aus, entzündet sich und verbrennt. Färbt sich mit conc. Salpetersäure gelb (? Kr.), löst sich theilweis in kochender Kalilauge, völlig in Essigsäure und in Aether, nicht ganz in Weingeist. Letztere Lösung wird durch Wasser milchig getrübt. Hält im Mittel 71,82 Proc. C, 8,15 H und 20,03 O = $C^{48}H^{32}O^{10}$ nach Ruickholdt. Beim Schmelzen und längerem Erhitzen auf 168° schäumt es unter Entwicklung von saurem Wasser, der durchsichtige rothbraune Rückstand, Ruickholdt's ***Myrrhinsäure***, ist sauer, kaum löslich in Kalilauge, bis auf einige Flocken in Weingeist und Aether löslich. Hält im Mittel 74,79 Proc. C, 8,00 H und 17,21 O = $C^{48}H^{32}O^{8}$. Ruickholdt (*N. Br. Arch.* 41, 1). S. auch Heldt (*Ann. Pharm.* 63, 59).

Der in Wasser unlösliche, in starkem Weingeist lösliche Theil der Myrrhe löst sich kaum in wässrigem kohlensauren Natron, leicht in Aether und Chloroform, zur Hälfte etwa in Schwefelkohlenstoff; der in Schwefelkohlenstoff lösliche Antheil färbt sich beim Erhitzen mit Salpetersäure violett. Hager (*Pharm. Centralhalle* 1865, 58; *Anal. Zeitschr.* 3, 483).

Aus Myrrhentinctur schieden sich nach dreijährigem Aufbewahren blassgelbe, sechsseitige Säulen von saurer Reaction, schmelzbar, entzündlich, in heissem Weingeist, Aether und Oelen, auch in Kalilauge löslich und aus dieser Lösung durch Säuren fällbar. Landerer (*Repert.* 68, 362).

Als *Myrrhoïd* bezeichnet Planche (*J. Pharm.* 26, 500; *Ann. Pharm.* 37, 121) ein der Myrrhe sehr ähnliches Gummiharz unbekannten Ursprungs. Unregelmässige Thränen, warzig oder gestreift, theils etwas undurchsichtig und mit grauem Pulver bestaubt, theils braunroth, durchsichtig, von muschligem Bruch und weniger runzelig. Nach dem Entfernen anhängenden Myrrhenpulvers und dem Waschen mit Weingeist geruchlos. Schmeckt bitter und pfefferartig. — Bildet beim Zusammenreiben mit Wasser undurchsichtigen Schleim, bei mehr Wasser eine fast klare, wenig gefärbte Lösung, aus welcher sich das Harz als gelbes Oel und leichte Flocken wohl von Bassorin scheiden; Weingeist fällt aus der Lösung Gummi, während Myrrhoïdin gelöst bleibt. — Das Harz löst sich in Weingeist, durch Wasser in Oeltropfen fällbar, nicht in Aether. — Das ***Myrrhoïdin*** ist gelb, terpenthinartig, stark fadenziehend, bitter und anhaltend scharf schmeckend, neutral; es macht auf Papier glänzende Fettflecke. Schmilzt beim Erhitzen ohne Harzgeruch und verkohlt ohne sich zu entflammen. Löst

sich leicht in kaltem Wasser, völlig in Ammoniak und Kalilauge, die gesättigte Lösung grünt sich mit Salpetersäure. — Die weingeistige Lösung fällt Blei-, Zinnoxydul-, Kupfer- und Silbersalze nicht, Eisenvitriol schwach. — Das Myrrhoidin löst sich leicht in Weingeist, Aether, Terpenthinöl, nicht in Olivenöl. Es erzeugt mit Gerbsäure weissen, in überschüssigem Weingeist löslichen Niederschlag. S. auch Martiny (*Jahrb. pr. Pharm.* 10, 25).

Ueber *Myrrha nova* s. Bonastre (*J. Pharm.* 15, 281; *N. Tr.* 20, 2, 188).

24. *Olibanum. Weihrauch, Thus.* — Das indische von *Boswellia serrata*, das arabische von *Amyris Kataf*. Gelblich, durchscheinend, mit mehligem Ueberzug, spröde, von mattem, splitterigen Bruch. Spec. Gew. 1, 221. Wird zwischen den Zähnen zähe, riecht balsamisch, schmeckt scharf und bitter. Röthet in Weingeist gelöst Lackmus. — Beim Destilliren mit Wasser geht Oel über. Schmilzt unvollkommen mit angenehmem Geruch. Bei der trocknen Destillation wird viel braunes brenzliches Oel und wenig saures Wasser (kein Umbelliferon, Sommer) erhalten, im Rückstand bleibt aschenhaltige Kohle. Braconnot. — Olibanum lässt sich beim Erbitzen an der Luft entflammen, es erzeugt mit Salpetersäure nach Hatschett künstliches Bitter, nach Schwanert Camphresinsäure.

Hält 5 Proc. oder mehr (4 Proc. Stenhouse) flüchtiges Oel von Citronengeruch, 56 Harz, 30 Gummi [mit dem arabischen übereinkommend, Hekmeijer (*Lieb. Kopp* 1858, 482)] und 6 Bassorin. Braconnot (*Ann. Chim.* 68, 60).

Das *Harz des Weihrauchs* durch Ausziehen mit Weingeist und Verdunsten erhalten, ist rothgelb, sehr brüchig, geschmacklos, bei 100° erweichend und bei stärkerem Erhitzen schmelzend. Löst sich in Vitriolöl mit rother Farbe, durch Wasser weiss fällbar, mit Kalilauge übergossen und abgedampft, liefert es einen wenig löslichen Rückstand, der sich in Wasser zur dicken Emulsion vertheilt. Braconnot.

Das Olibanum des Handels ist ein Gemenge von 2 äusserlich zu unterscheidenden Harzen, a von runden, undurchsichtigen matten und spröden Stücken, die sich unter Weingeist rasch mit einer undurchsichtigen Rinde bedecken, und b von gelben durchsichtigen langen Thränen, weicher und weniger spröde als a, welche in Weingeist länger klar bleiben. Liest man beide Sorten aus, lässt mit kaltem Weingeist übergossen mehrere Tage stehen, decanthirt vom Gummi, verdunstet die Lösung und erhitzt den Rückstand 16 Stunden auf 121°, so hält derselbe bei a 74,15 Proc. C, 9,98 H und 15,87 O, der Formel $C^{40}H^{32}O^{6}$ entsprechend. Bei b ist der Rückstand blassgelb, spröde, bei 104° erweichend und hält 78,04 C, 10,72 H, 11,24 O, also 2 At. O weniger als a. In beiden Fällen bleibt Gummi ungelöst. Johnston (*Phil. Trans.* 1839, 301).

25. *Opoponax.* — Von *Ferula Opoponax*. Rothgelb und schmutzigweiss, von 1,622 spec. Gew. Brisson. Riecht widrig, schmeckt bitter und scharf; röthet Lackmus. Hält 42 Proc. Harz, auch Gummi, Kautschuk, Stärkmehl, Holzfaser, Aepfelsäure, Bitterstoff, Wachs und flüchtiges Oel. — Bildet mit Wasser eine Milch. Bei der trocknen Destillation werden Wasser, Essigsäure und essigsaures Ammoniak, braunes brenzliches Oel (Umbelliferon, Sommer) und Kohle erhalten. Pelletier (*Ann. Chim.* 79, 90; *Bull. Pharm.* 4, 49). — Liefert mit Salpetersäure keine Styphninsäure. Böttger u. Will.

Das *Harz des Opoponax* ist rothgelb und schmilzt bei 50°. Es wird durch warme Salpetersäure zersetzt unter Bildung einer gelben Masse, welche künstliches Bitter und Kleesäure hält. — Löst sich in Ammoniak, Kali- und Natronlauge mit röthlicher Farbe, durch Säuren in gelben Flocken fällbar. Löst sich in Weingeist und Aether. Pelletier.

Opoponax giebt beim Uebergiessen mit kaltem Weingeist von 0,83 spec. Gew. eine blass braunrothe Lösung, welche beim Verdunsten ein durchsichtiges braunes Harz von eigenthümlichem Geruch lässt, welches bei 100° schmilzt, und einige Zeit bei dieser Temperatur erhalten, beim Erkalten spröde ist. Es hält nach 1- bis 2-stündigem Trocknen bei 100° im Mittel 63,20 Proc. C, 6,71 H, 30,09 O, der Formel $C^{40}H^{26}O^{14}$ entsprechend, bei stärkerem Erhitzen steigt der Kohlegehalt um 2 Proc. Johnston (*Phil. Trans.* 1840, 352).

26. *Firniss der Indianer von Pasto (Mexico).* — Dient zum Ueberziehen von Holz und Kalebassen, zu welchem Zweck der Firniss zur feinen Haut ausgebreitet und auf das Holz gelegt wird. Dieser anfangs weiche Ueberzug erhärtet an der Luft ohne zu reissen und wird durch heisses Wasser nicht, durch Weingeist und Kalilauge etwas angegriffen. — Der *rohe Firniss* ist fest, nicht zerreiblich, von muschligem Bruch, schwerer als Wasser, geruch- und geschmacklos. Er wird etwas unter 100° elastisch wie Kautschuk, aber verliert seine Elasticität beim Erkalten. Brennbar, löst sich in Vitriolöl ohne Zersetzung, durch Wasser fällbar, nicht in Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen, doch schwillt er in Aether stark auf und erweicht beim Erhitzen in fetten Oelen.

Der durch Auskochen mit Weingeist vom färbenden grünen Harz gereinigte Firniss bildet, so lange er feucht und warm ist, eine schmutzigweisse zitternde Gallerte, welche nach dem Erkalten zerreiblich, hart und spröde, noch unter 100° weich und elastisch ist. Sie hält 70,72 Proc. C, 9,70 H und 19,58 O. — Kocht man den Firniss mit Kalilauge, so löst er sich reichlich zu einer beim Erkalten gestehenden Seife, welche in mehr Wasser löslich ist. Aus ihr fällen Säuren den Firniss als seidenglänzende, zu Häuten ausziehbare Masse, welche an der Luft zur braunen spröden Masse austrocknet, bei 130° schmilzt, dabei Reste von Wasser und Essigsäure verliert und sich jetzt nach jedem Verhältniss in Weingeist, Aether und Terpenthinöl löst. Sie hält wie der gereinigte Firniss 70,19 Proc. C, 10,30 H und 19,51 O. Boussingault (*Ann. Chim. Phys.* 56, 216; *J. pr. Chem.* 3, 325).

27. *Sagapenum.* — Von *Ferula persica?* Gelbe, braune oder röthliche zusammengeflossene Körner von Knoblauchgeruch und scharfem bitteren Geschmack. Erweicht in der Hand, ohne bei höherer Temperatur zu schmelzen. Hält nach Brandes flüchtiges Oel, 2 Harze, Bassorin, Gummi, Aepfelsäure, Aschenbestandtheile und Verunreinigungen. — Liefert bei der trocknen Destillation Umbelliferon, Sommer; mit Salpetersäure Styphninsäure ohne andere Säuren. Böttger u. Will. — Brandes (*N. Tr.* 2, 2, 97). Pelletier (*Bull. Pharm.* 3, 481).

Durch Destillation des Sagapenum's mit Wasser wird das flüchtige Oel erhalten. Leichter als Wasser, gelb, dünnflüssig, riecht widrig knoblauchartig, an der Luft und Sonne wird der Geruch terpenthinartig und das Oel zum durchsichtigen Firniss. Wird erst durch heisse conc. Salpetersäure unter Bildung von Kleesäure dick und gelbroth. Färbt sich mit Vitriolöl dunkelroth; löst sich leicht in Weingeist und Aether. Brandes.

Das weingeistige Extract des Sagapenums wird durch Aether in 2 Harze zerlegt. a. Das *in Aether unlösliche Harz* ist braungelb, spröde, ohne Geruch und Geschmack, in der Wärme schmelzbar. Es löst sich nicht in wässrigem Ammoniak, leicht in warmer Kalilauge und in Weingeist, nicht in Aether, flüchtigem und fettem Oel. — b. Das *in Aether lösliche Harz* ist rothgelb, durchsichtig, anfangs zähe, von schwachem Sagapengeruch; es schmeckt milde, hintennach bitter. Schmilzt in der Wärme, löst sich in Vitriolöl mit dunkelrother Farbe. Löst sich wenig in wässrigem Ammoniak, nur theilweis in Kalilauge, leicht in Weingeist und Aether, sehr wenig in heissem Terpenthinöl und Mandelöl. Brandes.

Sagapenum lässt beim Behandeln mit kaltem Weingeist von 0,83 spec. Gew. viel in Wasser löslichen Rückstand und liefert eine blassgelbe Lösung. Das beim Verdunsten bleibende blassgelbe Harz von starkem Knoblauchgeruch, bei 100° schmelzend, giebt bei wiederholtem Auskochen an Wasser bitter- und zwiebelartig schmeckende Substanz ab; der Rückstand bei 110° getrocknet, in Weingeist gelöst, durch Verdunsten wiedererhalten und bei 66° getrocknet, ist halbflüssig und hält 69,06 C, 8,51 H, 21,43 O; nach mehrstündigem Schmelzen bei 100° ist er dunkler, noch klebend und hält 69,84 C, 8,63 H und 21,53 O. Johnston (*Phil. Trans.* 1840, 361).

28. *Sandarach.* — Von *Thuja articulata.* Blassgelb, durchscheinend, zwischen den Zähnen spröde. Spec. Gew. 1,05 Pfaff, 1,092 Brisson. Ziemlich

leicht schmelzbar, liefert bei der trocknen Destillation kein Umbelliferon. SOMMER. Löst sich in Kalilauge. — Giebt beim Kochen mit Wasser eine bittere, schwach saure Flüssigkeit; das ausgekochte Harz röthet in weingeistiger Lösung stark Lackmus, auch durch Fällen der weingeistigen Lösung mit Wasser tritt nur wenig Säure in das Wasser über. BOUILLON-LAGRANGE u. VOGEL. Löst sich leicht in Weingeist, in kaltem nach GIESE bis auf Sandaracin. Löst sich rasch in kaltem Aceton, WIEDERHOLD; auch in kaltem Kreosot. REICHENBACH.

Scheint nach UNVERDORBEN (*Schw.* 60, 82) und JOHNSTON (*Phil. Trans.* 1839, 293) 3 verschiedene Harze zu halten; Gammaharz, aus der weingeistigen Sandarachlösung durch weingeistiges Kali fällbar, Alpha- und Betaharz, welche gelöst bleiben, durch Weingeist von 60 Proc., welcher besonders Alphaharz löst, zu trennen.

Alphaharz. — Röthet in Weingeist gelöst Lackmus. Löst sich leicht in Ammoniak, durch Kochen meist unverändert fällbar. Löst sich in kohlensaurem Natron bei anhaltendem Kochen, leicht in Kalilauge, durch überschüssiges Kali als halbflüssige Masse, auch durch Salze fällbar. Löst sich in Weingeist, Aether und Terpenthinöl, in Steinöl nur zur Hälfte, obgleich sich beide Theile sonst gleich verhalten. UNVERDORBEN.

Betaharz. — Bleibt beim Ausziehen des Alphaharzes mit Weingeist als halbflüssige Masse zurück, welche beim Kochen mit Wasser erhärtet. Reagirt sauer. Löst sich leicht in Ammoniak, nicht beim Kochen, sondern erst bei völligem Verdampfen sich ausscheidend. Aus der alkalischen Lösung durch überschüssige Kalilauge (theilweis) fällbar; das ölartige Harzkali löst sich leicht in Weingeist, nicht in Aether. — Betaharz löst sich leicht in absolutem Weingeist, Aether und Kümmelöl, nicht in Steinöl und Terpenthinöl. UNVERDORBEN.

Gammaharz. — *Sandaracin* von GIESE (*Scher. J.* 9, 536). Kocht man den in der weingeistigen Sandarachlösung durch weingeistiges Kali erzeugten Niederschlag wiederholt mit Weingeist von 84 Proc., so nimmt dieser mit niedergefallenes Betaharzkali auf, das rückständige Gammaharzkali wird in Weingeist von 60 Proc. gelöst und durch heisse Salzsäure zerlegt. — Weisses schwer schmelzbares Pulver, welches schwach sauer reagirt. Nimmt Ammoniak auf, ohne sich in Wasser zu lösen. Löst sich leicht in Kalilauge, durch überschüssiges Kali als Gallerte fällbar. Löst sich in Weingeist von 84 Proc. und in absolutem, nicht in solchem von 60 Proc. Löst sich in Aether, nicht in flüchtigen Oelen. UNVERDORBEN. GIESE's Sandaracin ist aus der ätherischen Lösung durch Weingeist in weissen Flocken fällbar.

Mit diesem Gammaharz scheinen die zwei ersten von JOHNSTON's Harzen übereinzustimmen. a. Die conc. balsamdicke Lösung von Sandarach in Weingeist scheidet beim Verdünnen mit viel Weingeist weisse Harzflocken aus, nach dem Waschen mit Weingeist und dem Auskochen mit Wasser geruch- und geschmacklos, unveränderlich bei 100°, bei 150° unter Färbung zusammenbackend. Sie halten 76,32 Proc. C, 9,91 H und 13,77 O = $C^{40}H^{31}O^{5}$. — b. Conc. Kalilauge oder Stücke Kalihydrat, welche man in conc. weingeistige Sandarachlösung einträgt, bewirken die Ausscheidung von Harzkali (also Gammaharz von UNVERDORBEN), während ein anderes Harz (Alpha- und Betaharz von UNV.) gelöst bleibt. Der Niederschlag nach dem Auswaschen mit heissem Weingeist durch Salzsäure zerlegt, durch wiederholtes Auskochen mit Weingeist und mit Wasser gereinigt, liefert ein graues zerreibliches Harz von 260° Schmelzpunct mit 74,17 Proc. C, 9,41 H und 16,42 O = $C^{40}H^{30}O^{6}$. JOHNSTON.

c. Fällt man die vom Harzkali geschiedene Lösung mit Wasser und Salzsäure, so wird ein schön gelbes sprödes Harz erhalten, welches bei 100° weich und völlig in kaltem Weingeist und kaltem Aether löslich ist. Es hält nach 48-stündigem Trocknen bei 93°, wobei ein Kohlenwasserstoff fortzugehen scheint, 74,13 Proc. C, 9,82 H, 16,05 O, ist also $C^{40}H^{31}O^{6}$. JOHNSTON.

Ueber *Gummi Sicopira* s. PECKOLT (*N. Br. Arch.* 109, 37).

29. *Takamahak.* — Das *westindische* von *Amyris tomentosa* ist hellbraun, undurchsichtig, sehr spröde, von 1,046 spec. Gew. Brisson. Leicht schmelzbar, in Alkalien und in Weingeist löslich. Riecht angenehm und schmeckt gewürzhaft durch Gehalt an flüchtigem Oel, welches beim Destilliren mit Wasser übergeht. — Das *ostindische* von *Calophyllum Inophyllum* ist gelbgrün, durchscheinend, weich, angenehm riechend und von bitterem Gewürzgeschmack. Schmilzt leicht, löst sich völlig in Weingeist. Liefert nach Sommer bei der trocknen Destillation kein Umbelliferon.

C. Sauerstoffhaltige Erdharze.

1. *Ambrit.* — Findet sich in kopfgrossen Stücken in der Braunkohle von Drury und Hunua, Prov. Auckland, Neuseeland, als fossiles Harz. Amorph, halbdurchsichtig, spröde, von muschligem Bruch und gelbgrauer Farbe. Spec. Gew. = 1,034 bei 15°. Brennbar. Löst sich in Schwefelkohlenstoff, eine amorphe weisse Masse zurücklassend, nicht in kochendem Weingeist, Aether, Terpenthinöl, Benzol und Chloroform. Durch Schmelzen mit Aetzkali oder durch Kochen mit Salpetersäure zersetzbar. v. Hauer. Hält nach Maly 76,53 C, 10,48 H, 12,8 O, 0,19 Asche, der Formel $C^{32}H^{26}O^{4}$ entsprechend. v. Hauer (*Lieb. Kopp* 1861, 1034).

2. *Anthrakoxen.* — Von Brandeisel bei Schlan in Böhmen. Findet sich zwischen Schieferkohle in braunschwarzen, spröden, bis 2½ Linien dicken Lagen. Spec. Gew. 1,181. Brennbar. Schmilzt leicht unter Aufblähen. Hält 11 Proc. Asche, nach Abzug derselben 75,3 Proc. C, 6,2 H und 18,5 O. — Löst sich in warmem Aether zum Theil, während ein schwarzes Pulver zurückbleibt, beim Abdestilliren des Aethers scheidet sich, wenn die Hälfte übergegangen, ein braunes Pulver mit 81,47 C, 8,71 H und 9,82 O aus, welches sich nicht im unveränderten Zustande, aber wenn es durch Trocknen bei 100° Sauerstoff aufgenommen hatte, theilweis in Weingeist löst. Es ist nach Laurentz $C^{80}H^{51}O^{7}$. Laurentz (*Wien. Acad. Ber.* 21, 271; *J. pr. Chem.* 69, 428).

3. *Asphalt.* — Einerseits den Erdharzen, dem Bergtheer und Steinöl, andererseits den Steinkohlen nahestehend, durch Schmelzbarkeit und Löslichkeit in Terpenthinöl von letzteren unterschieden. Findet sich entweder ausgesondert (*Erdpech, Judenpech*) oder wird aus dem erdigen Asphalt, Asphaltsteine durch Kochen mit Wasser gewonnen (*Goudron*). — Schwarze undurchsichtige Stücke von 1,07 bis 1,17 spec. Gew., spröde, häufig von Pechglanz. Mancher ausgeschmolzene Asphalt ist weich, elastisch und klebend oder erweicht schon in der Hand. Mit russender Flamme brennbar. Löst sich in Vitriolöl mit schwarzer Farbe, meist nur theilweis in Aether, aber völlig bis auf erdige Beimengungen in Terpenthinöl. Weingeist nimmt wenig oder nichts auf, Kalilauge löst den Asphalt (vom todten Meere?) nach Thorey, nicht den von Dax, Völckel, und nicht den von Bentheim. Stromeyer. — Thorey (*Crell chem. J.* 6, 56); Asphalt von Bastennes, Meyrac (*J. Phys.* 94, 128); von Mexico, Regnault (*Ann. des Mines* (3) 12, 224); Ebelmen (daselbst (3) 15, 523); Boussingault (*Ann. Chim. Phys.* 73, 442); Kersten über Asphalt von der Insel Brazza, Dalmatien (*J pr. Chem.* 35, 271); Stromeyer (*Leonh. u. Bronn Jahrbuch* 1861, 189); Wetherill (*Kenngott's Jahresber.* 1854, 140); Hermann (*J. pr. Chem.* 73, 230).

Asphaltanalysen.

	Regnault.	Ebelmen.			Boussingault.	Wetherill.	Stromeyer.
	Mexico.	Bastennes.	Pont du Château.	Neapel.	Coxitambo.	Cuba.	Bentheim.
C	80,34	84,54	76,41	80,62	88,67	82,67	86,68
H	9,57	9,58	9,58	8,28	9,68	9,14	9,30
N		1,80	2,37	1,06			0,66
O	10,09	4,08	11,64	10,04	1,65	8,19	2,82
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	99,46
							und 0,54 Asche.

Der *Bergtheer von Bechelbronn* im Elsass kommt dort mit Sand gemengt vor und wird durch Auskochen mit Wasser gereinigt, wobei sich der reinere Theer erhebt und abschöpfen lässt. Er ist zähe, dunkelbraun und hält nach dem Auflösen in Aether und Verdunsten 85,9 C, 11,25 H, 2,85 O. Wird er mit Wasser destillirt, oder mehrere Tage auf 230° erhitzt, so geht *Petrolen* über; der Rückstand, welcher reiner erhalten wird, wenn man den Bergtheer 45 bis 50 Stunden auf 250° erhitzt, ist *Asphalten*, eine schwarze, sehr glänzende Masse von muschligem Bruch, die bei 300° erweicht, nach Art der Harze verbrennt, sich nicht in Weingeist, aber in Aether, flüchtigen und fetten Oelen löst. Hält 74,23 C, 9,9 H, 15,87 O = $C^{20}H^{16}O^{3}$. — Das Petrolen ist blassgelb, von 0,891 spec. Gew., 280° Siedpunct, entzündlich und zeigt 9,415 Dampfdichte (Rechn. für $C^{40}H^{32}$ = 9,429). Es hält 87,15 C, 12,28 H, der Formel $C^{40}H^{32}$ (Rechn. 88,23 C, 11,77 H) entsprechend. Boussingault (*Ann. Chim. Phys.* 64, 145).

Das durch trockne Destillation des *Asphaltsteins von Neuenburg* in eisernen Cylindern gewonnene braungelbe Asphaltöl lässt bei der gebrochenen Destillation das Meiste zwischen 120 und 200°, den kleineren Theil bei 200—250° übergehen und wenig dickflüssigen dunkeln Rückstand. Beide Theile zeigen gleiche Zusammensetzung (87,46 C, 11,61 H, 0,93 O), aber verschiedenes spec. Gewicht (0,817 und 0,868). Sie werden von Salpetersäure heftig angegriffen und verharzt, von Vitriolöl etwa zur Hälfte mit rother Farbe gelöst; der ungelöste Antheil, wiederholt mit Vitriolöl und Kalilauge behandelt, geht zwischen 120 und 250° mit von 0,784 bis 0,867 steigendem spec. Gew. über, aber hält bei jedem Siedpunct der Formel $C^{6}H^{5}$ entsprechende Mengen Kohle und Wasserstoff, nämlich 87,31 bis 87,59 C, 12,30 bis 12,69 H. Völckel (*Ann. Pharm.* 87, 139). S. auch v. Perger (*Wien. Acad. Ber.* 35, 489).

4. *Berengelit.* — Findet sich in grosser Menge in der Provinz St. Juan de Berengela, 100 engl. Meilen von Arica. — Dunkelbraune, harte Masse, zum gelben Pulver zerreiblich. Löst sich nicht in Wasser, reichlich in kaltem Weingeist, bei dessen Verdunsten es als durchsichtige rothe klebende Masse zurückbleibt, die erst nach Monaten wieder spröde wird. Löst sich leicht in Aether, nicht in conc. Kalilauge, dagegen in kochender verdünnter, durch Säuren fällbar. Wird aus der weingeistigen Lösung durch Bleizucker gefällt. Das rohe Erdharz hält 71,01 C, 9,28 H, 19,71 O, das beim Verdunsten der weingeistigen Lösung zurückbleibende bei 100° 72,81 C, 9,37 H, 17,82 O. Johnston (*Lond. Ed. Mag. J.* 14, 89; *J. pr. Chem.* 17, 110; ferner *Phil. Trans.* 1840, 346).

5. *Bernstein.* — *Succinum, Electrum.* — Findet sich als Fossil im Grunde des Meeres und im aufgeschwemmten Lande. S. über Abstammung und Vorkommen Göppert (*Pogg.* 38, 624; *N. Br. Arch.* 11, 201. — *Berl. Acad. Ber.* 1853, 449; *Pharm. Centr.* 1853, 616). — Gelb, durchsichtig oder durchscheinend, auch weiss und undurchsichtig; spec. Gew. 1,065 bis 1,070; hart, von flachmuschligem Bruch, wird beim Reiben stark negativ electrisch. Wird in erhitztem Oele so weich, dass er sich biegen lässt, doch nicht ohne Zersetzung schmelzbar. Geschmack- und geruchlos.

Reine, durchsichtige und wenig gefärbte Stücke Bernstein halten nach Abzug von 0,19 Proc. Asche im Mittel 78,60 Proc. C, 10,19 H, 10,99 O und 0,22 N. Schrötter (*Pogg.* 59, 64). Hält auch Schwefel in organischer Verbindung, höchstens 0,48 Proc., daher bei der trocknen Destillation des ganzen Bernsteins, oder des in Aether löslichen Theils Hydrothion entwickelt wird. Baudrimont (*Compt. rend.* 58, 678). — Hält wenig wohlriechendes flüchtiges Oel, Bernsteinsäure [der weisse reichlicher als der durchsichtige, daher ersterer auch beim Kauen deutlich sauer schmeckt, Reclus (*J. Chim. méd.* 15, 276)], ein in Weingeist leicht lösliches (Alpha-)Harz, ein 2. minder leicht lösliches (Beta-)Harz und ein unlösliches (Gamma-)Harz, über 90 Proc. betragend. Berzelius.

Zieht man Bernsteinpulver wiederholt mit warmem Aether aus, welcher das Gammaharz zurücklässt und dampft die Flüssigkeit ab, so bleibt eine terpenthinartig riechende Masse, welche mit Wasser destillirt flüchtiges Oel von

Pfefferminz- und Rosmaringeruch übergehen lässt, während das zurückbleibende Wasser Bernsteinsäure hält und sich ein gelbes Gemisch von 2 Harzen absetzt. Dieselben 2 Harze lassen sich aus dem Bernsteinpulver durch warmen absoluten Weingeist ausziehen und durch Kochen mit Wasser vom flüchtigen Oel, der Bernsteinsäure und einem eigenthümlichen Stoff, welcher das Krystallisiren der Bernsteinsäure hindert, aber durch Ammoniak gefällt wird, befreien. Aus der Lösung des gelben Harzgemisches in kochendem Weingeist von 0,84 spec. Gew. scheidet sich das Betaharz beim Erkalten und theilweisen Abdampfen als weisses Pulver, während Alphaharz durch völliges Verdunsten des Filtrats erhalten wird. BERZELIUS.

Alphaharz. — Gelb, durchsichtig, noch etwas nach flüchtigem Oel riechend. Giebt mit Kalilauge hellgelbe Lösung, durch überschüssiges Kali fällbar, Säuren scheiden daraus weisse Gallerte. Löst sich leicht in Weingeist und Aether. BERZELIUS.

Betaharz. — Weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, erst bei hoher Temperatur unter anfangender Zersetzung theilweis schmelzbar. Bildet mit Kalilauge eine farblose Lösung, aus welcher Säuren eine dem Thonerdehydrat ähnliche Gallerte fällen, welche beim Trocknen weiss und erdig wird. Die alkalische Lösung wird durch überschüssiges Kali gefällt; sie lässt beim Eintrocknen eine weisse, undurchsichtige Masse, welche beim Behandeln mit Wasser grösstentheils ungelöst bleibt. — Das Harz löst sich wenig in kaltem Weingeist von 0,84 spec. Gew., mit kochendem giebt es eine Lösung, aus welcher es sich beim Erkalten fest an das Glas absetzt; absoluter Weingeist und Aether lösen es leichter und lassen es bei freiwilligem Verdunsten als zartes Pulver fallen. — Löst man das Gemisch von Alpha- und Betaharz in wässrigem Kali und verdunstet, so ziehen Wasser und Weingeist die Verbindung des Alphaharzes aus, die des Betaharzes zurücklassend. BERZELIUS.

Gammaharz. — Entwickelt beim Erhitzen an der Luft nach erhitztem Fett riechenden Rauch, schwillt auf ohne zu schmelzen, wird schwarzbraun und ist jetzt in Weingeist und Aether löslich. Bei Luftabschluss erhitzt, schmilzt es und gesteht beim Erkalten zum dunkelbraunen Harzgemisch, aus welchem Weingeist, Aether und Steinöl, nacheinander angewandt, Harze ausziehen. — Liefert bei der trocknen Destillation farbloses Wasser mit einer Spur Bernsteinsäure, dann brenzliches Oel und lässt Kohle. — Das Gammaharz löst sich nicht in heisser Natronlauge, wird es damit bis zum Schmelzen eingekocht, wobei es raucht und farbloses brenzliches Oel entwickelt, so zieht kaltes Wasser aus dem Rückstande das überschüssige Natron, wenig Harz und Bernsteinsäure haltend, darauf löst warmes Wasser den Rest fast ganz. — Das Gammaharz löst sich nicht in Weingeist, Aether und flüchtigen Oelen. BERZELIUS (*Pogg.* 12, 419).

Zieht man Bernstein mit Aether aus, verdunstet die Tinctur und kocht den Rückstand mit Wasser, um Aether und flüchtiges Oel zu verjagen, so bleibt ein undurchsichtiges, sprödes Harz, von angenehmem Geruch, welches bei 90° erweicht, bei 170° dünnflüssig wird, nach dem Schmelzen aber erst bei 100° wieder erweicht, auch durchsichtig und fester als vorher ist. Liefert bei der trocknen Destillation fast ebensoviel Bernsteinsäure als der Bernstein, aus dem es erhalten wurde. Hält im Mittel 78,49 Proc. C, 10,08 H und 11,43 O. — Das in Aether unlösliche Bernsteinharz liefert auch nach dem Rösten mit Schwefelsäure (V, 254) keine Bernsteinsäure. SCHRÖTTER (*Pogg.* 59, 64).

Der in Aether und Weingeist unlösliche Theil des Bernsteins, FORCHHAMMER's *Succinin* hält 79,69 Proc. C, 10,22 H, 10,19 O, ist also wie Sylvinsäure (VII, 1740) zusammengesetzt. — Der lösliche Theil ist ein Gemisch von Boloretin (VII, 1836) und Succinin, 78,58 Proc. C, 10,07 H, 11,36 O haltend, seine Lösung in heissem Weingeist scheidet beim Erkalten Flocken ab, welche dem Boloretin gleichen. FORCHHAMMER (*Ann. Pharm.* 41, 47).

Bernstein schmilzt bei der *trocknen Destillation*, bräunt sich, schwillt auf, entwickelt kohlensaures und brennbares Gas, Wasser, welches Bernsteinsäure, Essigsäure und brenzliches Oel hält (*Spiritus Succini*), sich sublimirende Bernsteinsäure, und anfangs dünneres, dann dickflüssiges brenzliches Oel (VII, 901);

es bleibt ein in Weingeist und Oelen löslicher Rückstand = *Colophonium Succini*. — Wird letzterer weiter erhitzt, so geht unter lebhaftem Kochen noch braungelbes Oel über, der Rückstand wird fest, verkohlt, giebt gelbe Dämpfe von Chrysen (VII, 473) und Succisteren (VII, 1173) aus, zugleich mit Kohlensäure, Kohlenwasserstoffen und wenig Wasser. — Unter den Destillationsproducten findet sich kein Umbelliferon. SOMMER.

Wird bei mässigem Erwärmen mit *Salpetersäure* von 1,34 spec. Gew. heftig angegriffen; die nach mehrtägigem Kochen erhaltene Lösung scheidet mit Wasser viel blassgelbe, in Ammoniak mit brauner Farbe lösliche Flocken aus und hält Camphresinsäure, $C^{20}H^{14}O^{14}$. SCHWANERT (*Ann. Pharm.* 128, 127). — *Vitriolöl* bildet bei gelindem Digeriren eine braune Lösung, aus welcher Wasser gelbe schwefelhaltige Flocken fällt. UNVERDORBEN. Heisses Vitriolöl erzeugt ein schwarzes Harz. HATSCHETT. — Bei raschem Destilliren von Bernsteinpulver mit *Salzsäure* gehen neben Bernsteinsäure gelbe Blättchen über, welche nach dem Waschen mit heissem Wasser durch wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Weingeist gereinigt werden. Es sind glimmerartige Blättchen, leichter als Wasser, weich, undurchsichtig, geruch- und geschmacklos, von 85 bis 86° Schmelzpunct, über 300° siedend, mit 85,41 Proc. C, 13,71 H, also gleiche Atome Kohle und Wasserstoff haltend und verschieden vom Chrysen. BLEY u. DIESEL (*N. Br. Arch.* 55, 171). — Kocht man Bernstein mit überschüssigem *Kali*, so hält die Flüssigkeit Bernsteinsäure und wenig Harz, welches sich nach Entfernung der Lauge theilweis in Wasser löst. BERZELIUS. Aehnlich wirkt weingeistiges Kali. UNVERDORBEN (*Pogg.* 8, 407). Das Gemisch von sehr conc. Kalilauge und Bernsteinpulver entwickelt, wenn es zur Trockne eingekocht wird, Geruch nach Campher und lässt Bernsteincampher übergehen. REICH (*N. Br. Arch.* 51, 26).

Dieser *Bernsteincampher* wird durch Destillation von gepulvertem Bernstein mit 1/4 Kali und viel Wasser zu 8/10 Proc. erhalten. Er gleicht gemeinem Campher, riecht eigenthümlich, durchdringend, ist isomer mit Borneol (VII, 309) aber zeigt kleineres Rotationsvermögen als dieses nach rechts ($\alpha j = 4°5$). Wie Borneol bildet er eine Verbindung mit Salzsäure (VII, 328) und mit Stearinsäure (VII, 1546), aus welcher Kali ihn unverändert scheidet; auch wird er durch Salpetersäure zu einer mit gemeinem Campher isomeren Verbindung oxydirt. — Scheint sich in esterartiger Verbindung im Bernstein zu finden. BERTHELOT u. BUIGNET (*Compt. rend.* 50, 606; *Ann. Pharm.* 115, 244).

Kochendes *Wasser* entzieht dem Bernsteinpulver etwas Bernsteinsäure. GEHLEN. — *Weingeist* und *Aether* entziehen die Säure nebst flüchtigem Oel und den löslichen Harzen. BERZELIUS. Löst sich kaum in *Aceton*, WIEDERHOLD, nicht in Fuselöl, Mylaldehyd, Baldriansäure oder Baldrianmylester, aber schwillt in diesen Flüssigkeiten an, TRAUTWEIN; nur zum kleinen Theil in *Carbolsäure*, RUNGE; schwillt in *Kreosot* auf und löst sich reichlicher als Copal, REICHENBACH. Löst sich in 20 Th. *Cajeputöl*, DRAPER, nicht in *Steinöl*, SAUSSURE, nicht merklich in *Ricinusöl*, STICKEL; auch andere flüchtige und fette Oele lösen Bernstein nicht oder sehr wenig, wenn er nicht durch Schmelzen verändert ist.

6. *Boloretin*. — In Rinde und Holz fossiler Tannen aus dänischen Torfmooren, reichlicher in einer grauen Erde, die sich in fossilen hohlen Tannenstämmen findet, auch im Torf von Jylland, in den frischen und abgefallenen Nadeln von Nadelhölzern. Der in Aether lösliche Theil des Bernsteins hält Boloretin. — Wird diesen Substanzen durch Auskochen mit Weingeist entzogen, aus dem es sich beim Erkalten als graues Pulver scheidet. Durch wiederholtes Auflösen in kochendem Weingeist zu reinigen, oder durch Ausfällen der weingeistigen Lösung mit Bleizucker, wodurch färbende Stoffe gefällt werden. — Weisse, amorphe Flocken von 75° Schmelzpunct, durch wasserfreie Phosphorsäure unter Bildung von Brenzöl zersetzbar. Hält:

aus Fichtennadeln 73,46 C, 11,50 H und 15,04 O,
aus Torf v. Jylland 74,19 C, 11,84 H und 13,97 O,
bis 75,50 C, 11,70 H und 12,80 O.

Ist nach FORCHHAMMER als Hydrat des Terpenthinöls anzusehen = $C^{40}H^{32} + 5HO$ (Rechn. = 75,7 C, 11,7 H); ein Theil dieses Wassers trete aus, wenn man Boloretin aus frischen Fichtennadeln mit Weingeist bedeckt Monate lang stehen lasse, dann mit Wasser koche, trockne und schmelze, indem das so erhaltene Product 79,6 Proc. C, 11,01 H und 9,39 O hielt, der Formel $C^{40}H^{32}+3HO$ entsprechend (Rechn. 80,2 C, 11,7 H). FORCHHAMMER (*Ann. Pharm.* 41, 44).

Die Braunkohle des Westerwaldes hält ein in Aether lösliches Harz und ein 2., welches dem Boloretin gleicht. KRÄMER (*N. Br. Arch.* 27, 73).

7. *Erdharz von Bucaramanga* (Neu-Granada). — Findet sich in einer goldführenden Alluvion in grossen Stücken, deren eins 24 Pfd. wog. — Blassgelb und durchscheinend, leicht schmelzbar, beim Reiben electrisch und etwas schwerer als Wasser. — Verbrennt ohne Rückstand mit wenig russender Flamme. Liefert bei der trocknen Destillation keine Bernsteinsäure. — Löst sich nicht in Weingeist. Schwillt in Aether auf und wird undurchsichtig. Hält 82,72 C, 10,85 H, 6,43 O. BOUSSINGAULT (*N. Ann. Chim. Phys.* 6, 507; *J. pr. Chem.* 28, 380).

8. *Copalin.* — *Highgateharz* oder *fossiler Copal.* Aus dem blauen Thon von Highgate-Hill bei London. — Gelbbraune oder schmutziggraue, durchscheinende Stücke, harzglänzend, weicher als Copal, härter als Fichtenharz. Schmilzt leicht ohne Zersetzung, riecht besonders beim Zerbrechen oder in der Hitze gewürzhaft und harzig. Verdampft nach JOHNSTON bei gelinder Wärme, wenig Kohle und Asche lassend. Spec. Gew. 1,046, THOMSON, 1,05 BASTICK. — Sehr leicht entflammbar, löst sich mit dunkler Purpurfarbe in Vitriolöl, durch Wasser wird Kohle gefällt. BASTICK. Wird durch Salpetersäure nach BASTICK in Fosresinsäure verwandelt, nach THOMSON geröthet und mit rother Farbe zum Theil gelöst, durch Wasser in weissen bitteren Flocken fällbar. — Löst sich sehr wenig in Weingeist, die Lösung wird durch weingeistigen Bleizucker weiss gefällt. JOHNSTON (*Phil. Mag.* Febr. 1839, 87; *J. pr. Chem.* 17, 107). Löst sich nicht in kochender Kalilauge; nach THOMSON (*Thoms. Ann.* 2, 9) wenig, leicht in Aether nach BASTICK (*Pharm. Journ. Trans.* 8, 339; *Repert.* (3) 10, 169; *J. Chim. méd.* 25, 383).

Hierher gehört ein fossiles Harz aus Ostindien. Lichthoniggelb, durchsichtig und wachsglänzend, von muschligem Bruch. Spec. Gew. = 1,053. Spröde. Schmilzt leicht zur klaren Flüssigkeit, entzündet sich und verbrennt. Löst sich meist in Vitriolöl, wenig in Weingeist. KENNGOTT (*Kenng. Jahresber.* 1850 u. 1851, 147). Von DUFLOS analysirt.

			JOHNSTON.		DUFLOS.
80 C	480	85,41	84,79	85,05	85,73
66 H	66	11,74	11,79	11,48	11,50
2 O	16	2,85	3,42	3,47	2,77
$C^{80}H^{66}O^2$	562	100,00	100,00	100,00	100,00

BASTICK's *Fosresinsäure* wird beim Behandeln des Copalin's mit heisser Salpetersäure gebildet. Sie ist ein gelbes amorphes Pulver, sehr sauer und bitter, wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, in Alkalien mit rothbrauner Farbe löslich und durch Erd- und Metallsalze fällbar. Sie löst sich in Weingeist und Aether.

9. *Euosmit.* — Aus der Braunkohle von Thumsenreuth in der Oberpfalz. — Braungelbe pulvrigstaubige Massen, oder feste derbe Stücke, von der Farbe des Kirchsbaumwachses. Spröde, von muschligem Bruch. Riecht angenehm nach Rosmarin und Campher, auch nach dem Schmelzen. Schmilzt bei 77°. Brennt mit Gewürzgeruch und leuchtender Flamme. Löst sich wenig in kochender Kalilauge und kochendem Ammoniakwasser, welche sich dabei gelb färben. Löst sich in Vitriolöl theilweis unter Ausscheidung von Kohle, kochendes Vitriolöl färbt sich gelbbraun. — Löst sich leicht in kaltem Weingeist und Aether

und bleibt beim Verdunsten klebrig zurück. Löst sich völlig in heissem Terpenthinöl. Gümbel (*Leonhard u. Bronn Jahrbuch* 1864, 10). Hält 81,89 Proc. C, 11,73 H und 6,38 O, der Formel $C^{34}H^{29}O^{2}$ entsprechend. Wittstein.

10. *Fossiles Federharz.* — Das *englische* ist braun durchscheinend, von 0,926 spec. Gew.; weich, weniger zähe und elastisch als eigentliches Kautschuk, von ebenem und flachmuschligem, schwach fettglänzenden Bruch und bituminösen Geruch. Klaproth. — Das *französische* ist schwarzbraun, undurchsichtig, leichter als Wasser, sehr zähe und elastisch. O. Henry. — Schmilzt leicht und verbrennt mit sehr russender Flamme; die nach dem Schmelzen bleibende Masse ist kaum noch elastisch und in flüchtigen Oelen löslich. Klaproth. Bei der trocknen Destillation wird gelbes brenzliches Oel erhalten. — Das englische löst sich nicht in Wasser und Weingeist, in Steinöl und Terpenthinöl schwillt es auf, ohne sich merklich zu lösen. Klaproth (*Beitr.* 3, 107). — Kochender Aether oder Terpenthinöl ziehen aus englichem Federharz gelbbraune klebrige bittere Materie, in wässrigem Kali löslich und etwa die Hälfte betragend; der nicht in Aether oder Terpenthinöl lösliche Antheil ist grau, papierartig, zum Theil in Kali löslich. O. Henry (*J. Chim. méd.* 1, 18).

Das elastische Erdharz von Derbyshire findet sich in 3 Abarten. 1. Braune klebende weiche elastische Masse von starkem Geruch. Verliert bei 160° riechende Bestandtheile. Hält 83,88 C, 13,28 H, 2,84 O. — 2. Dunkelbraun, kautschukartig, härter als 1. Scheidet beim Kochen mit Wasser eine weiche, weissbraune Substanz aus, die auch durch kochenden Weingeist oder Aether entzogen wird. Hält nach dem Auskochen mit Aether und Weingeist, wobei 18 Proc. gelöst werden, 82,80 C, 12,58 H, 4,62 O. — 3. Brüchige Stücke, die sich zuweilen in der weichen Masse finden, halten 84,46 C, 12,38 H, 3,16 O. Johnston (*J. pr. Chem.* 14, 442; *Lond. Ed. Mag. J.* 13, 22).

11. *Guyaquillit.* — Ein südamerikanisches Erdharz aus der Nähe von Guyaquil. Blassgelb, undurchsichtig, weich und leicht zerreiblich. Spec. Gew. 1,092. Schmeckt in weingeistiger Lösung sehr bitter; beim Verdunsten werden blassgelbe Säulen erhalten. — Schmilzt bei 70° zur zähen, bei 100° zur dünnen Flüssigkeit, die beim Erkalten zähe und klebrig bleibt. — Löst sich sehr wenig in Wasser. Wird durch Salpetersäure zersetzt, durch Vitriolöl mit rothbrauner Farbe gelöst. — In Ammoniakwasser, leichter in Kali mit gelber Farbe löslich, durch Säuren fällbar; die weingeistige Lösung wird durch Ammoniak dunkler, braunroth. Bleizucker fällt die weingeistige Lösung gelb, Silbersalpeter fällt sie anfangs nicht, der nach Stunden entstehende geringe Niederschlag zeigt sich auf Zusatz von Ammoniak reichlicher, braun bis schwarz. — Das Harz löst sich reichlich mit blassgelber Farbe in Weingeist. Hält 75,98 C, 8,18 H, 15,84 O = $C^{40}H^{26}O^{6}$. Johnston (*Lond. Ed. Mag. J.* 13, 329; *J. pr. Chem.* 16, 102).

12. Hartin.

Schrötter. *Pogg.* 59, 45.

Verschieden vom Hartit, einem sauerstofffreien Erdharz.

Aus der Braunkohle von Oberhart bei Gloggnitz (Niederösterreich). Findet sich in den Querbrüchen der Braunkohle ausgeschieden und wird durch Aether der Braunkohle entzogen.

Reinigung. 1. Man wäscht den durch Abkratzen gewonnenen Hartin mit Aether, so lange sich dieser noch färbt und löst den von Aether befreiten Rückstand in kochendem Steinöl, wo beim Erkalten Krystalle anschiessen. Diese werden gepresst, mit Weingeist, dann mit Aether gewaschen und bei 200° getrocknet. — 2. Zieht man die Braunkohle in Verdrängungsapparate mit Aether aus, so löst der Aether das Hartin durch Vermittlung der anderen Harze und setzt es, nachdem ein Theil des Aethers abdestillirt worden, in Flittern ab.

Weisse lange Nadeln von 1,115 spec. Gew., ohne Geruch und Geschmack, zwischen den Fingern zu Pulver zerreiblich. Das aus Steinöl krystallisirte erweicht bei 200°, schmilzt bei 210°, das aus Aether gewonnene erst bei 230° unter Zersetzung zum klaren gelblichen Oel, das sich dann dunkler färbt, widrig brenzlichen Geruch verbreitet und beim Erkalten wachsartig erstarrt. Aus demselben zieht Aether den veränderten Theil mit dunkler Farbe, während das unzersetzte Hartin zurückbleibt. — Brennbar. Destillirt bei 260° als gelbes brenzliches Oel über, welches beim Erkalten zur braungelben Krystallmasse erstarrt, dabei entweichen brennbare Gase, auch wird wenig saure Flüssigkeit erzeugt. Durch Auflösen in Aether und Verdunsten werden aus dem Destillat weisse Krystalle erhalten. — Wird durch kaltes Vitriolöl kaum, durch heisses völlig zersetzt. — Löst sich sehr wenig, selbst in kochendem absoluten Weingeist, etwas mehr in Aether, am besten in Steinöl.

			SCHRÖTTER. a.	b. Mittel.
40 C	240	78,94	78,26	78,40
32 H	32	10,53	10,92	10,92
4 O	32	10,53	10,82	10,68
$C^{40}H^{32}O^4$	304	100,00	100,00	100,00

Nach SCHRÖTTER $C^{20}H^{17}O^2$. a nach 1, b aus der Braunkohle nach 2 erhalten.

Amorphe Harze aus dem ätherischen Extract der Braunkohle. — Die ätherische Lösung, aus welcher das Hartin krystallisirte, lässt beim Abdampfen schwarzen asphaltähnlichen Rückstand, der beim Auflösen in wenig Aether noch etwas Hartin ausscheidet, dann durch Behandeln mit absolutem Weingeist in sich lösendes Alpha- und zurückbleibendes Betaharz geschieden wird. Ersteres erweicht bei 100°, schmilzt bei 120° ohne dünnflüssig zu werden und giebt mit Bleizucker und Silbersalpeter braune Niederschläge; das Betaharz erweicht erst bei 205° und bläht sich bei 210° auf, wegen anfangender Zersetzung. SCHRÖTTER.

Nach SCHRÖTTER.			SCHRÖTTER. α.				SCHRÖTTER. β.
42 C	252	78,51	78,48	32 C	192	75,9	75,66
29 H	29	9,05	9,17	21 H	21	8,3	8,56
5 O	40	12,44	12,35	5 O	40	15,8	15,78
$C^{40}H^{29}O^5$	321	100,00	100,00	$C^{32}H^{21}O^5$	253	100,0	100,00

Ueber *Hircinharz* s. PIDDINGTON (*Chem. Gaz.* 1852, 216; *Pharm. Centr.* 1853, 28).

13. *Jaulingit.* — Aus der Jauling in Niederöstreich, dort auf Lignitstämmen vorkommend. Unregelmässige Knollen, auch als dünne Platten oder als Anflug in Spaltungen. Lebhaft hyacinthroth, wachsglänzend, spröde, zum hellgelben Pulver zerreiblich. Spec. Gew. 1,098 bis 1,111. Brennbar, leicht schmelzbar, liefert bei der trocknen Destillation braunes Brenzöl. — Hält einen in Schwefelkohlenstoff löslichen Antheil, braungelb, spröde, bei 50° erweichend, leicht löslich in Aether und Weingeist, kaum in Aetzkali (a). — Der Rest, durch Aether ausziehbar, ist braungelb und spröde, erweicht bei 135°, wird bei 160° zähe und löst sich in Weingeist, Aether und warmer Kalilauge (b). RAGSKY (*Wien. Acad. Ber.* 16, 366; *Kenng. Jahresber.* 1855, 115).

a.		RAGSKY. Mittel.	b.		RAGSKY. Mittel.
26 C	78,00	77,97	18 C	71,05	70,90
20 H	10,00	10,14	12 H	7,89	7,94
3 O	12,00	11,89	4 O	21,06	21,16
$C^{26}H^{20}O^3$	100,00	100,00	$C^{18}H^{12}O^4$	100,00	100,00

14. *Ixolyt.* — Ein amorphes, hyacinthrothes Harz, welches sich neben Hartit in dem fossilen Holze von Oberhart bei Gloggnitz findet, besonders in den Sprüngen des Holzes, zuweilen den Hartit berührend, doch scharf von demselben durch Farbe und Textur getrennt. Bruch muschlig ins Erdige, fettglänzend, zwischen den Fingern zerreiblich. Spec. Gew. = 1,008. Erweicht bei 76°, ist bei 100° noch zähe und fadenziehend. HAIDINGER (*Pogg.* 56, 345).

15. *Krantzit.* — In der Braunkohle von Lattorf bei Bernburg in Körnern bis faustgrossen Stücken, die unter einer gelben undurchsichtigen Rinde ein weiches, lichtgelbes bis grünliches, durchscheinendes geruchloses Harz halten. Dieses zeigt 0,968 spec. Gew., fängt bei 225° zu schmelzen an, aber wird erst bei 288° dünnflüssig und braun, lässt von 300° an und besonders bei 375° braunes Oel übergehen und Gase entweichen. Es löst sich nur zum kleinen Theil in Weingeist und Aether, quillt in flüchtigen und fetten Oelen, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff auf, löst sich nicht in Alkalien, in Vitriolöl mit rothbrauner Farbe, und liefert bei der trocknen Destillation braunes Oel ohne Ameisensäure oder Bernsteinsäure. Nach dem Erhitzen zum beginnenden Schmelzen löst Weingeist einen durch Bleizucker fällbaren Theil, der Rest wird mit gelblicher Farbe von Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung lässt beim Verdunsten sauren amorphen, bei 0° zerreiblichen Rückstand, der bei 12° weich wird, 79,25 Proc. C, 10,41 H und 10,34 O hält, der Formel $C^{40}H^{30}O^{4}$ oder $C^{40}H^{32}O^{4}$ entsprechend. BERGEMANN (*J. pr. Chem.* 76, 65; Ausz. *Chem. Centr.* 1859, 666).

16. *Melanchym.* — Gelbbraune bis holzbraune bituminöse Substanz aus der Braunkohle von Zweufelsreuth bei Eger. HAIDINGER (*Kenng. Jahresber.* 1853, 134). Liefert bei der trocknen Destillation Brenzöl, anscheinend frei von Bernsteinsäure und lässt Kohle. ROCHLEDER.

Wird durch Ausziehen mit warmem Weingeist in zurückbleibende schwarze Gallerte und in einen löslichen Theil zerlegt, der nach dem Verdunsten als spröde rothbraune Masse (a) bleibt, zum hellbraunen Pulver zerreiblich, erst über 100° schmelzend und brennbar. — Die schwarze Gallerte löst sich nach dem Auswaschen mit wässrigem Weingeist in Kalilauge, worauf Salzsäure braune Flocken (b) fällt. ROCHLEDER (*Ann. Pharm.* 78, 248; *Wien. Acad. Ber.* 6, 53).

a.		ROCHLEDER.	b.		ROCHLEDER.
40 C	76,80	76,79	80 C	67,22	67,14
28 H	8,72	9,06	34 H	4,76	4,79
6 O	14,48	14,15	25 O	28,02	28,07
$C^{40}H^{28}O^{6}$	100,00	100,00	$C^{80}H^{34}O^{25}$	100,00	100,00

17. *Middletonit.* — Runde Massen, die sich in dünnen Schichten im Steinkohlenlager von Leeds finden. Hart, spröde, in dünnen Schichten mit dunkelrother Farbe durchsichtig, im auffallenden Lichte rothbraun. Spec. Gew. etwa 1,6. Geruchlos, geschmacklos. Wird an der Luft schwarz, steinkohlenartig. Verändert sich nicht bei 205°, schmilzt bei der trocknen Destillation und brennt auf Kohlen wie Harz. Erweicht in kochender Salpetersäure und löst sich unter Zersetzung. Löst sich in Vitriolöl unter Entwicklung von schwefliger Säure mit dunkelbrauner Farbe. Kochender Weingeist, Aether und Terpenthinöl färben sich gelb, aber nehmen nur Spuren auf. Hält 84,59 C, 8,03 H, 7,38 O = $C^{40}H^{22}O^{2}$. JOHNSTON (*Lond. Ed. Mag. J.* 12, 261; *J. pr. Chem.* 13, 436).

18. *Piauzit.* — Aus der Braunkohle von Piauze (Krain). Schwarzbraun, fettglänzend, von unvollkommen muschligem Bruch, zwischen den Fingern zerreiblich. Spec. Gew. 1,22. Schmilzt bei 315°, entzündet sich und verbrennt mit Gewürzgeruch, lebhafter Flamme und viel Russ. Bei der trocknen Destillation wird gelbes, saures Oel erhalten. — Löst sich völlig in Kalilauge, auch in absolutem, nur theilweis in wasserhaltigem Weingeist und in Aether. HAIDINGER (*Pogg.* 62, 275).

19. *Pyroretin*. — Ein braunes Erdharz aus der Braunkohle von Salesl bei Aussig in Böhmen. Knollen von Nuss- bis Kopfgrösse oder dicke Platten, spröde und leicht zerreiblich. Spec. Gew. = 1,05 bis 1,18. Brennbar. — Lässt beim Auskochen mit Weingeist einen völlig, auch in conc. Kalilauge unlöslichen Rückstand (c). Der Weingeist setzt beim Erkalten das Pulver a ab, wird er davon abfiltrirt und verdunstet, so bleibt eine braune Harzmasse, in Aether bis auf schwarze Flocken löslich, durch Verdunsten des Aethers als lichtbraune spröde Masse (b) zu gewinnen. Stanek (*Wien. Acad. Ber.* 12, 551; *Kenng. Jahresber.* 1854, 141).

	a.	Stanek.		b.	Stanek.		c.	Stanek.
40 C	80,00	80,02	80 C	81,08	81,09	39 C	76,97	76,71
28 H	9,33	9,42	56 H	9,46	9,47	22 H	7,24	7,31
4 O	10,67	10,56	7 O	9,46	9,44	6 O	15,79	15,98
$C^{40}H^{28}O^4$	100,00	100,00	$C^{80}H^{56}O^7$	100,00	100,00	$C^{39}H^{22}O^6$	100,00	100,00

20. *Retinasphalt*. — Gelbbraun, von erdigem Ansehen, selten dicht und glänzend, von 1,07 bis 1,35 spec. Gew. Schmelzbar, brennt mit weisser Flamme und Gewürzgeruch. — Der aus dem Saalkreise hält 91 Proc. leicht lösliches, 9 Proc. unlösliches, dem Bernstein ähnliches Harz. Buchholz (*Schw.* 1, 290). Der vom Cap Sable 42,5 Proc. leicht lösliches Harz, 55,5 nicht lösliches und 1,5 Eisenoxyd und Thonerde. Troost. Der von Bovey nach Hatschett (*A. Gehl.* 5, 316) 55 Proc. leicht lösliches, 42 Proc. unlösliches Harz, nach Johnston 13,23 Proc. Mineraltheile, 27,45 nicht in Weingeist lösliches und 59,23 Proc. in Weingeist lösliches Harz, letzteres ist Johnston's *Retinsäure*. Sie bleibt beim Verdunsten der weingeistigen Lösung als hellbraunes Harz zurück, welches bei 100° Harzgeruch entwickelt, bei 120° unter Gewichtsverlust schmilzt und bei 205° Gasblasen ausgiebt. Sie löst sich reichlich in Aether, meist durch Weingeist fällbar, wenig in Weingeist, durch Wasser fällbar; die weingeistige Lösung wird wenig durch salzsauren Kalk, mehr durch weingeistigen Bleizucker gefällt. Die Säure hält: bei 100° 75,03 C, 8,77 H, 16,20 O; geschmolzen 77,08 C, 8,70 H, 14,22 O; im Kalksalz 10,26 Proc. CaO, im Silbersalz 41,78 bis 43,58 Proc. AgO. Johnston giebt die Formel $C^{40}H^{27}O^6$. Johnston (*Lond. Ed. Mag. J.* 12, 560; *Phil. Trans.* 1840, 347; *J. pr. Chem.* 14, 437; 26, 146). S. auch Cerutti (*N. Br. Arch.* 22, 186).

21. *Retinit. Walchovit*. — Findet sich in Kohlengruben von Walchow in Mähren in abgerundeten Stücken von Erbsen- bis zur Kopfgrösse. Gelb, von muschligem Bruch und Fettglanz. Spröde, von 1,035 bis 1,069 spec. Gew. Wird bei 140° ohne zu schmelzen durchscheinend und elastisch, schmilzt bei 250° zum gelben Oel. Bei der trocknen Destillation wird brennbares Gas, Theer und wässrige Ameisensäure erhalten. Brennbar. Weingeist zieht 1,5 Proc. Harz, Aether 7,5 Proc. aus, beide Harze sind durchsichtig gelb und zähe. Löst sich wenig in Schwefelkohlenstoff, aber erweicht darin, löst sich auch in kochendem Steinöl nur wenig. — Hält 80,40 Proc. C, 10,68 H, 8,74 O, der Formel $C^{40}H^{31}O^{3,8}$ entsprechend. Schrötter (*Pogg.* 59, 61). S. auch Cerutti (*N. Br. Arch.* 22, 286).

In der Braunkohle des Westerwaldes von der Grube Wilhelmszeche finden sich rothgelbe spröde Einlagerungen von Retinit, auch verläuft daselbst der Branchit oder Scheererit in ein Harz von der Farbe und weichen wachsartigen Beschaffenheit des Retinits (vergl. oben), welches noch nicht bei 225° schmilzt, aber nach dem Erkalten spröde wird und sich völlig in Weingeist und Aether löst. Casselmann.

22. *Scleretinit*. — Ein fossiles Harz aus Steinkohlengruben von Wigan in England. Schwarze Tropfen und Körner bis Haselnussgrösse, spröde, von muschligem Bruch. Spec. Gew. = 1,136. Brennbar. Giebt bei der trocknen Destillation Wasser, viel Brenzöl und lässt Kohle. Löst sich nicht in Wasser, Weingeist, Aether und Alkalien, wird langsam durch conc. Salpetersäure zersetzt. Nacheinander als feines Pulver mit Wasser, Weingeist und Aether aus-

gekocht, wobei Spuren Oel gelöst werden, hält es bei 120° im Mittel 3,68 Proc. Asche, 76,95 C, 8,95 H und 10,42 O, der Formel $C^{40}H^{28}O^{4}$ entsprechend. Mallet (*Phil. Mag.* (4) 4, 261; *Ann. Pharm.* 85, 135). — Wurde von Dana und Mallet irrthümlich für einerlei mit Rochleder's Pyroretin gehalten. S. Kenngott (*Kenng. Jahresber.* 1855, 117).

23. *Harz von Settling Stones.* — Von den Halden einer Bleigrube in Northumberland. Theils schwarz, theils bernsteingelb, inwendig roth oder braunroth. Hart, spröde und von muschligem Bruch. Spec. Gew. = 1,16 bis 1,54. — Schmilzt noch nicht bei 105°. Liefert bei der trocknen Destillation wenig wasserhelles Steinöl, dann ein rothes brenzliches Oel und lässt viel Kohle. Brennt an der Luft mit starkem Rauch und gewürzhaftem, wenig brenzlichen Geruch. — Löst sich langsam aber vollständig in concentrirter Salpetersäure, sehr wenig in Weingeist und Aether. Johnston (*Ed. N. Journ. of Sc.* 4, 122; ferner *J. pr. Chem.* 17, 108).

			Johnston.
80 C	480	85,41	85,29
66 H	66	11,74	11,03
2 O	16	2,85	3,68
$C^{80}H^{66}O^{2}$	562	100,00	100,00

Nach Abzug von 3,25 Proc. Asche. Nach Johnston vielleicht sauerstofffrei und $C^{4}H^{3}$.

24. *Tasmannit.* — Von den Ufern des Mersey, Tasmania. Wird durch Uebergiessen mit conc. Salzsäure, deren Eigengewicht durch salzsauren Kalk erhöht ist, und durch Abschlämmen von der Gebirgsart getrennt. — Durchsichtig, braunroth und harzglänzend, von muschligem Bruch. Hält nach Abzug von Asche 79,34 Proc. C, 10,41 H, 5,32 S und 4,93 O, der Formel $C^{40}H^{62}S^{2}O^{4}$ entsprechend. — Liefert bei der trocknen Destillation Oel und festes Product. Brennt leicht mit widrigem Geruch und russender Flamme. Verkohlt mit Vitriolöl unter Freiwerden von viel schwefliger Säure. Wird durch Salpetersäure langsam angegriffen, durch Salzsäure nicht zersetzt. Wird nicht verändert durch Alkalien und nicht gelöst durch Schwefelkohlenstoff, Weingeist, Aether, Benzol, Terpenthinöl und Steinkohlenöl. Church (*Phil. Mag.* (4) 28, 465; *Krit. Zeitschr.* 8, 137).

25. *Harze des Torfs.* — A. *Aus dichtem friesischen Torf.* — Wird der mit kochendem Wasser erschöpfte Torf mit Weingeist ausgekocht, so entsteht eine braune Lösung, während im Torfe *Deltaharz* zurückbleibt, durch Steinöl auszuziehen. Die weingeistige Tinctur setzt beim Erkalten graue Flocken von *Gammaharz* ab, welche durch wiederholtes Auflösen in kochendem Weingeist und Erkälten, dann durch Ausfällen der heissen weingeistigen Lösung mit weingeistigem Bleizucker, Abfiltriren, Erkälten des Filtrats und Auflösen der ausgeschiedenen weissen Flocken in Aether gereinigt werden. In der weingeistigen Mutterlauge bleiben *Alpha-* und *Betaharz* gelöst, ersteres (nach dem Verdunsten zur Trockne, Auskochen mit Wasser und Auflösen mit wenig Weingeist) durch weingeistigen Bleiessig als grauschwarzer Niederschlag, letzteres durch Wasser aus dem Filtrat in graugrünen bleifreien Flocken fällbar.

Das *Alphaharz* hält als Bleisalz 56,55 Proc. C, 7,81 H, 21,42 PbO = $C^{50}H^{40}O^{9}$,PbO. — Das *Betaharz* ist gallengrün, klebend, von 52° Schmelzpunct, leicht löslich in Weingeist und Aether, in Vitriolöl mit rother Farbe löslich, unlöslich in kochender Kalilauge und schwer zersetzbar durch conc. Salpetersäure. Es hält bei 100° 76,31 C, 10,98 H und 12,71 O = $C^{77}H^{67}O^{9}$. — Das *Gammaharz* ist weiss, getrocknet bräunlich, wachsartig, von 74° Schmelzpunct. Es löst sich in Vitriolöl, durch Wasser fällbar, in warmer Kalilauge mit rother Farbe und wird durch Essigsäure gefällt, nicht in kaltem Weingeist. Bei 100° hält es 78,05 C, 11,94 H, 10,01 O = $C^{104}H^{94}O^{9}$. — Das *Deltaharz* ist tiefbraun, spröde, von 68° Schmelzpunct, nicht in kochendem Weingeist und in heisser Kalilauge, aber in Aether und Steinöl löslich. Hält bei 100° 79,70 C, 12,15 H, 8,15 O = $C^{131}H^{121}O^{9}$. Mulder (*J. pr. Chem.* 16, 495; 17, 444).

B. Aus dem *leichten friesischen Torf* werden in ähnlicher Weise in kaltem Weingeist lösliches Aphlaharz und darin unlösliches Ammagharz erhalten. — Aphlaharz ist schwarz, klebrig, bei 55° schmelzbar, in Vitriolöl mit rother Farbe, in Kalilauge wenig löslich. Es wird durch weingeistigen Bleiessig gefällt und löst sich in Aether. Hält 75,12 C, 10,21 H, 14,67 O = $C^{35}H^{28}O^{5}$. — *Ammagharz* ist spröde, bei 74° schmelzbar, nicht durch Kalilauge, sehr leicht durch Salpetersäure zersetzbar. Es löst sich in Steinöl, Aether und in viel kochendem Weingeist, beim Erkalten niederfallend. Hält bei 100° 79,43 C, 12,54 H, 8,03 O. Aus seiner Lösung in Vitriolöl wird es durch Wasser schwefelsäurehaltig gefällt. Mulder (*J. pr. Chem.* 17, 449).

26. *Xyloretin.* — In fossilen Tannenstämmen dänischer Torfmoore. Zieht man diese mit Weingeist aus, verdampft, nimmt den Rückstand mit Aether auf und lässt die ätherische Lösung langsam verdunsten, so krystallisirt das Xyloretin in undeutlichen Krystallen von 165° Schmelzpunct, nicht ohne Zersetzung flüchtig. Entwickelt mit Kalium Wasserstoff und bildet ein aus Weingeist krystallisirbares Kalisalz. Hält im Mittel 78,97 Proc. C, 10,87 H und 10,16 O, der Formel $C^{40}H^{32}O^{4}$ entsprechend. Forchhammer (*Ann. Pharm.* 41, 42). S. auch Boloretin (VII, 1836), Reten (VII, 1435) und Tekoretin (beim Fichtelit).

Schrötter (*Pogg.* 59, 54) erhielt aus dem Holz des Torflagers von Redwitz am Fichtelgebirge durch Ausziehen mit Aether und Verdunsten Krystalle von 145 bis 160° Schmelzpunct, während ein Oel, $C^{40}H^{30}$ oder $C^{40}H^{32}$ (88,58 C, 11,34 H) gelöst blieb. Die Krystalle halten 79,75 C, 11,03 H, 9,22 O und sind nach Schrötter Xyloretin. Uebrigens wurden auch Reten (VII, 1435) und Fichtelit, $C^{80}H^{70}$, bei Redwitz gefunden.

27. Harze aus der Braunkohle von Weissenfels.

Wackenroder. *N. Br. Arch.* 60, 23; Ausz. *Ann. Pharm.* 72, 315.
Brückner. *J. pr. Chem.* 57, 1.

Das Braunkohlenlager von Gerstewitz bei Weissenfels (Sachsen) hält als Einlagerung undurchsichtige glanzlose graubraune oder gelbe, leicht zerreibliche Massen von 0,493 bis 0,522 spec. Gew. = Kenngott's *Pyropissit*, welchen Weingeist weisse wachsartige Substanzen entzieht, und welche bei der trocknen Destillation bis zu 62 Proc. Paraffin (S. unten) liefern. Kenngott u. Marchand (*Lieb. Kopp* 1850, 764). Dieser Pyropissit war ohne Zweifel das Material für Wackenroder's und Brückner's Versuche.

Wackenroder's *Cerinin* wird dem Pyropissit durch Aether entzogen und bleibt beim Verdunsten als weiches, knetbares Wachs, das bei 100° flüssig wird und 78,2 Proc. C, 12,3 H, 9,5 O hält, der Formel $C^{40}H^{38}O^{4}$ entsprechend, aber wohl ein Gemenge.

1. *Leukopetrin.* — Der ätherische Auszug der gelbbraunen Braunkohle lässt beim Verdunsten Wachs zurück, aus dem kochender Weingeist von 80 Proc. besonders Georetinsäure auszieht, während Leukopetrin ungelöst bleibt. Es wird durch Umkrystallisiren aus kochendem absoluten Weingeist gereinigt. — Farblose Nadelbüschel, die bei 100° schmelzen, sich dabei bräunen und zersetzen. Entwickelt mit warmer rauchender Salpetersäure viel rothe Dämpfe ohne sich zu lösen. Bräunt sich beim Erwärmen mit Vitriolöl und verkohlt beim Kochen. Löst sich nicht in Kalilauge, in 268 Th. kaltem absoluten Weingeist, leichter in Aether, auch in Steinöl und Terpenthinöl, nicht in Weingeist von 80 Proc.

Berechnung nach Brückner.			Brückner. Bei 100°.	
50 C	300	81,97	81,69	82,00
42 H	42	11,47	11,41	11,48
3 O	24	6,56	6,90	6,52
$C^{50}H^{42}O^{3}$	366	100,00	100,00	100,00

Oder vielleicht $C^{60}H^{54}O^{4}$? (Rechn. 82,26 C, 11,28 H, 6,46 O). Kr.

2. *Georetinsäure.* — Die nach 1 erhaltene weingeistige Lösung erstarrt beim Erkalten durch Ausscheidung von Wachs zur Gallerte, die man abfiltrirt und durch Einengen und Erkälten völlig entfernt. Aus der braunen weingeistigen Mutterlauge fällt weingeistiger Bleizucker Georetinsäure als braunen Niederschlag, während noch ein Harz gelöst bleibt. Man wäscht den Niederschlag mit Weingeist, zerlegt ihn mit conc. Essigsäure, wäscht die ausgeschiedene Georetinsäure und lässt sie aus Weingeist krystallisiren. — Weisse, kleine Nadeln. Löst sich in weingeistigem Ammoniak und bleibt beim Verdunsten ammoniakfrei zurück. Löst sich leicht in kochendem Weingeist. Aus der weingeistigen Säure fällt essigsaures Kupferoxyd schmutziggrünen Niederschlag, der bei 100° 12,63 Proc. CuO (Rechn. für $C^{24}H^{21}CuO^{8}$ = 12,14 CuO) hält.

Bleisalz bei 100°.			Brückner.
24 C	144	43,28	43,36
21 H	21	6,31	6,59
7 O	56	16,84	15,47
PbO	111,7	33,57	34,58
$C^{24}H^{21}PbO^{8}$	332,7	100,00	100,00

2a. Die vom georetinsauren Bleioxyd abfiltrirte Lösung durch Hydrothion von Blei befreit, hält noch weiches und pulverförmiges Harz gelöst, welches letztere sich beim Abdampfen als weisse leichte körnige Masse abscheidet mit 77,35 C, 10,20 H, also etwa $C^{50}H^{40}O^{6}$.

3. *Geomyricin.* — Wird die dunkelbraune Braunkohle zur Entfernung von Georetinsäure u. A. mit kaltem Weingeist von 80 Proc. erschöpft und der Rückstand mit Weingeist derselben Stärke ausgekocht, so scheidet das Filtrat noch vor völligem Erkalten Geomyricin als Pulver aus, dem bald eine gallertartige Ausscheidung von Geocerain folgt. Ersteres wird reichlicher durch Auskochen des Kohlenrückstandes mit absolutem Weingeist erhalten und durch Umkrystallisiren gereinigt. — Leichtes weisses Pulver aus mikroskopischen haarförmigen Krystallen gebildet. Schmilzt bei 80—83° zum gelben, sehr spröden Wachs. Mit leuchtender Flamme brennbar. Wird nicht durch Kalilauge, aber durch schmelzendes Kalihydrat verändert.

			Brückner. Mittel.
68 C	408	80,31	80,27
68 H	68	13,38	13,37
4 O	32	6,31	6,36
$C^{68}H^{68}O^{4}$	508	100,00	100,00

4. *Geocerinsäure.* — Die nach 3 mit kochendem Weingeist von 80 Proc. bereitete Lösung hält nach Entfernung des Geomyricins noch Geocerinsäure und Geocerain, von denen erstere aus der kochenden Lösung durch weingeistigen Bleizucker gefällt wird, während das Geocerain sich aus dem Filtrat beim Erkalten scheidet. Man kocht das Bleisalz nacheinander mit 80-procentigem, absolutem Weingeist und mit Aether, zerlegt es mit Essigsäure und reinigt die ausgeschiedene Säure durch Umkrystallisiren. — Weisse blättrige glänzende Masse von 82° Schmelzpunct, nach dem Schmelzen sehr spröde und leicht zerreiblich. — Löst sich reichlich in heissem Weingeist und scheidet sich beim Erkalten als nicht krystallische Gallerte fast vollständig aus.

			Brückner. Mittel.
56 C	336	79,24	78,64
56 H	56	13,21	12,70
4 O	32	7,55	8,66
$C^{56}H^{56}O^{4}$	424	100,00	100,00

	Bleisalz.		Brückner.
56 C	336	63,79	63,82
55 H	55	10,63	10,41
3 O	24	4,38	4,69
PbO	112	21,20	21,08
$C^{56}H^{55}PbO^{4}$	627	100,00	100,00

5. *Geocerain.* — Wird durch Auflösen in kochendem Weingeist von 60 Proc. vom Geomyricin, welches darin unlöslich, durch Hydrothion von anhängendem Blei befreit. — Weisse blättrige Masse, bei 80° zum gelblichen Wachs schmelzbar. Hält 79,11 C, 13,07 H, ist also isomer mit Geocerinsäure.

6. *Geocerinon.* — Die gelbe sowohl, wie die dunkelbraune Braunkohle liefern bei der trocknen Destillation Gase und butterartig erstarrendes Destillat, aus welchem durch Auflösen in kochendem Weingeist von 80 Proc. und Erkälten Geocerinon krystallisirt. — Perlglänzende, sechsseitige Tafeln von 50° Schmelzpunct, mit leuchtender Flamme brennbar. — Löst sich in warmem Vitriolöl, bräunt und verkohlt sich beim Erhitzen. Wird durch rauchende Salpetersäure wenig angegriffen. Entwickelt mit heiss gesättigtem 2-fach-chromsauren Kali auf Zusatz von Vitriolöl lebhaft Kohlensäure, Geruch nach Buttersäure, bildet Chromoxyd und eine aus der weingeistigen Lösung durch Bleizucker fällbare Säure. — Löst sich wenig in kochendem Weingeist von 80 Proc., leicht in absolutem Weingeist und in Aether.

			Brückner. Mittel.
110 C	660	83,97	83,97
110 H	110	14,00	14,07
2 O	16	2,03	1,96
$C^{110}H^{110}O^{2}$	786	100,00	100,00

Nach Brückner der Keton der Geocerinsäure.

D. *Aus Pflanzen ausgeschiedene Harze.*

Weichharz der Althaea. — Trommsdorff (*N. Tr.* 19, 1, 176).

Harz des Anacahuiteholzes. — Wird aus mit Wasser erschöpftem Holz und Rinde mit sehr verdünnter Kalilauge ausgezogen und aus der durch Absitzen geklärten Lösung durch Salzsäure gefällt. Man digerirt den Niederschlag mit Weingeist, verdunstet den Auszug, kocht den Rückstand mit Wasser aus und trocknet. Hält im Mittel 60,25 Proc. C, 6,99 H und 32,76 O, der Formel $C^{48}H^{34}O^{20}$ entsprechend. L. Müller (*Pharm. Viertelj.* 10, 532).

Scharfes Weichharz aus der Schale der Nuss von Anacardium occidentale. de Mattos (*J. Pharm.* 17, 625).

Harz der Angelikawurzel. — Die weingeistige Tinctur der Angelikawurzel scheidet sich beim Abdampfen in 2 Schichten, eine untere hellgelbe wässrige, viel Zucker haltend und eine obere braune harzige. Diese letztere bildet nach dem Waschen mit Wasser den *Angelikbalsam* von Buchholz u. Brandes (*N. Tr.* 1, 2, 138), welcher sich in Weingeist und Aether löst, Buchner, mit kaltem Vitriolöl schnell braun bis schwarz, in weingeistiger Lösung nicht mit Vitriolöl färbt und dadurch von Sumbulbalsam unterscheidet. Auch liefert er bei der trocknen Destillation farbloses und gelbes Oel, aber keinen blauen Dampf wie Sumbulbalsam. Reinsch (*Repert.* 89, 299).

Der Angelikbalsam mit Kalilauge gekocht lässt flüchtiges Oel übergehen, im Rückstande bleiben Angelikawachs, Angelicin und an Kali gebundene Angeliksäure (V, 496). Buchner.

Angelicin. — Aus dem Angelikbalsam. Die beim Kochen von Angelikbalsam mit Kalilauge entstehende Harzseife abgedampft und in Wasser gelöst, scheidet Wachs ab, nach dessen Entfernung aus dem Filtrat ein Mal Angelicin krystallisirte. Dasselbe wird sicherer erhalten durch Auflösen obiger Harzseife in Weingeist, Einleiten von Kohlensäure, Abdampfen und Behandeln des Rückstandes mit Aether, welcher das Angelicin aufnimmt. — Krystallisirt aus Weingeist in feinen farblosen Nadeln ohne Geruch, welche anfangs nicht, dann brennend und gewürzhaft schmecken. Schmilzt leicht und zieht sich an den Glaswandungen in die Höhe, ohne zu sublimiren. — Verbrennt mit russender Flamme. Schmilzt beim Kochen mit Kalilauge und löst sich zum Theil, das nicht Gelöste krystallisirt beim Erkalten; aus der kalischen Lösung fällen Kohlensäure, schneller stärkere Säuren weisse Flocken. — Löst sich in Weingeist und Aether. Buchner (*Repert.* 76, 167).

Die *Augusturarinde* hält ein *Hartharz*, in Kali, Weingeist und Essigäther, nicht in Aether, Steinöl und Terpenthinöl löslich, und ein grüngelbes *Weichharz*, welches sich mit Salpetersäure cochenilleroth färbt, löslich in Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen, nicht in Kalilauge. Pfaff.

Weichharz von Anthemis Pyrethrum. John. Gaultier (*J. Pharm.* 4, 49).

Weichharz von Arnica montana. John (*Chem. Schriften.*).

Weichharz aus den Knospen von Aster glutinosus. John (*Chem. Schr.* 2, 79).

Harz aus der Rinde von Atherosperma moschatum. — Aus der mit verdünnter Schwefelsäure erschöpften Rinde wie das Harz des Anacahuitholzes zu erhalten. Braunroth, schmilzt bei 114°. Löst sich leicht in reinen und kohlensauren Alkalien, durch Säuren fällbar, in Weingeist, kaum in Aether. Hält bei 100° im Mittel 69,38 Proc. C, 8,85 H und 21,77 O, der Formel $C^{42}H^{32}O^{10}$ entsprechend. Zeyer (*Pharm. Viertelj.* 10, 517).

Harz der Baldrianwurzel. Trommsdorff (*Ann. Pharm.* 10, 222).

Harz von Cannabis indica. — Aus der weingeistigen Lösung durch Wasser gefällt, ist es gelbbraun, narkotisch, dem Morphin ähnlich wirkend, auch bewirkt es Zusammenziehen der Pupille. T. u. H. Smith (*N. J. Pharm.* 11, 278). Das narkotische Harz findet sich reichlicher in der *Cannabis indica* von Algier, als in der in Frankreich gebauten; es löst sich in Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen. Decourtive (*N. J. Pharm.* 13, 427). — Löst man käufliches *Extractum cannabis* in kaltem Weingeist von 83 Proc., vermischt das Filtrat mit Wasser bis zur Trübung, stellt mit Thierkohle zusammen, fällt das Filtrat durch Wasser, löst den Niederschlag in Aether und verdunstet, so wird ein glänzendes hellbraunes Harz erhalten, in der Sonne klebrig, nach öfterem Schmelzen, Auskneten und Erkaltenlassen spröde, zerreiblich und bei 90° schmelzend. Schmeckt sehr bitter, riecht narkotisch. Löst sich nicht in Ammoniakwasser und Kalilauge, leicht in flüchtigen Oelen. Nach dem Kochen mit Säuren reducirt es alkalische Kupferlösung. G. Martius (*N. Repert.* 4, 534).

Hartharz der Cascarilla. Trommsdorff (*N. Tr.* 26, 2, 138).

Harz der Centaurea benedicta. Morin (*J. Chim. méd.* 3, 105).

Harz der Rinde von Cornus mascula. Trommsdorff (*N. Tr.* 17, 1, 37).

Weichharz der Cortex Corova. Trommsdorff (*N. Tr.* 21, 2, 123).

Harze der Cubeben. — A. *In Kali unlösliches Harz*, wohl durch Oxydation von Cubebenöl (VII, 1197) entstanden; wird auch durch Hinstellen von Cubebenöl mit Salpetersäure und Weingeist erzeugt. — Man befreit grobgepulverte Cubeben durch Destilliren mit Wasser, zuletzt durch Ueberleiten überhitzter Wasserdämpfe möglichst vom flüchtigen Oel, sammelt, trocknet den unlöslichen Rückstand und erschöpft ihn mit Weingeist von 94 Proc., welcher Harze, Cubebin, Cubebensäure und noch flüchtiges Oel aufnimmt und beim Verdunsten der weingeistigen Tinctur zurücklässt. Man erhitzt diesen Rückstand mit starker Kalilauge zum Kochen, verdünnt mit viel Wasser, scheidet nach 24 Stunden die alkalische, Cubebensäurehaltende Lösung vom ausgeschiedenen Harz,

wäscht letzteres mit Salzsäure und Wasser und löst es in heissem Weingeist, wo beim Erkalten Cubebin (VII, 1197) krystallisirt. Aus dem als ölige Mutterlauge übrigbleibenden Gemenge von Harz und Oel wird letzteres durch Kochen mit Wasser, vollständig durch Erhitzen des Rückstandes auf 240° geschieden, worauf man den Rückstand in Weingeist löst, mit Aetzkali, dann mit Wasser auskocht, wieder in Weingeist löst, mit Thierkohle entfärbt und durch Verdunsten für sich erhält.

Blassbraungelbes geschmackloses weiches Harz, welches bei 60° zerfliesst. Wird durch rauchende Salpetersäure heftig angegriffen, durch Vitriolöl geröthet, daher es wohl noch Cubebin enthält. Löst sich nicht in wässrigen Alkalien, leicht in Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Bernatzik. S. auch Trommsdorff (*J. Pharm.* 21, 69); Dublanc (*J. Chim. méd.* 3, 491).

B. *In Kali lösliches Harz. Cubebensäure* von Bernatzik. Von Monheim (VII, 1197) bereits bemerkt und als wachsartiges Harz bezeichnet. — Man fällt die bei Darstellung von A. erhaltene alkalische Lösung durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zur Trübung, wobei sich aus der noch stark alkalischen Lösung beim Stehen und Einengen die Cubebensäure scheidet. Sie wird nochmals in Kalilauge gelöst, von dem beim Verdünnen sich abscheidenden Weichharz befreit, und mit salzsaurem Baryt ausgefällt. Man löst den erhaltenen Niederschlag durch wiederholtes Auskochen mit Wasser, engt die Lösungen stark ein, zerlegt sie mit Salzsäure und wäscht den Niederschlag mit kochendem Wasser. — Das Extract. Cubebarum aether. setzt beim Stehen einen krystallischen Bodensatz ab, welcher Cubebensäure hält. Man bringt ihn zum Abtropfen des flüssig gebliebenen Antheils auf ein Filter, übergiesst den Rückstand mit Aether oder kaltem Weingeist, wobei Cubebin zurückbleibt, unterwirft die Tinctur der Destillation, löst den Rückstand in Kalilauge und fällt diese Lösung mit salzsaurem Baryt. Der Niederschlag in kochendem Wasser oder kochendem Weingeist gelöst liefert Krystalle von cubebensaurem Baryt, aus denen man die Säure scheidet.

Eigenschaften. Weisse amorphe Masse von Wachshärte, zwischen den Zähnen klebend; erweicht zwischen den Fingern und schmilzt bei wenig erhöhter Temperatur. Schmeckt wie Wachs.

Zersetzungen. Färbt sich an der *Luft* braun. — Löst sich in *Vitriolöl* mit schön purpurvioletter Farbe, die Lösung bräunt sich bei 90 bis 100° und schwärzt sich dann; aus der violetten Lösung fällt Wasser violettgraue Flocken, welche sich in Alkalien mit grüner, in Weingeist mit rother Farbe lösen. Dabei (oder beim Kochen mit Salzsäure) wird kein Zucker erzeugt. — Aus der mit *2-fach-chromsaurem Kali* versetzten Lösung von cubebensaurem Kali fällt Schwefelsäure anfangs Harz, welches sich in mehr Säure und beim Erwärmen zur tief grünen Flüssigkeit löst, auch durch Wasser nicht gefällt wird. — Wird durch *Salpetersäure* von 40 Proc. erst beim Erwärmen, durch rauchende Salpetersäure auch in der Kälte mit gelber Farbe gelöst, überschüssiges Alkali färbt diese Lösung, oder die mit überschüssiger rauchender Salpetersäure versetzte Lösung von cubebensaurem Kali blutroth, ohne dass Säuren wieder etwas fällen.

Die Säure löst sich nicht in kaltem, sehr wenig in kochendem *Wasser*. — Sie löst sich in verdünnter oder concentrirter *Kali-* und *Natronlauge* sehr wenig in der Kälte; durch Erhitzen mit starker Lauge und Verdünnen wird eine klare Lösung erhalten, aus welcher sich beim Einengen cubebensaures Alkali scheidet, durch Zusatz von Wasser wieder in Lösung zu bringen. Aus der mässig concentrirten Lösung oder aus der in Weingeist scheiden sich die Alkalisalze in Krystallen, welche sich in Wasser zur trüben, alkalisch reagirenden Flüssigkeit lösen. Mineralsäuren fällen aus den cubebensauren Alkalien die Säure als weisses Harz, lange bevor die Flüssigkeit aufhört alkalisch zu reagiren. — Löst sich erst in warmem *Ammoniakwasser*, durch Wasser oder wässrige Alkalien fällbar.

Barytsalz. — Darst. s. oben. Wird aus kochendem Wasser oder Weingeist in weissen Krystallgruppen erhalten, welche sich trübe in Wasser lösen.

Magnesiasalz. — Aus den wässrigen cubebensauren Alkalien fällen Magnesiasalze amorphen weissen Niederschlag, welcher in der Wärme zerfliesst. Bräunt sich an der Luft. Löst sich nicht in kochendem Wasser.

Cubebensaures Alkali fällt die *Metallsalze.*

Die Säure löst sich leicht in *Chloroform*, *Weingeist* und *Aether*. Bernatzik (*N. Repert.* 14, 98).

Harz der Farrenkrautwurzel. Geiger (*Mag. Pharm.* 17, 78).

Scharfes Weichharz von Jatropha Curcas. Soubeiran (*J. Pharm.* 15, 504: *Br. Arch.* 33, 207).

Scharfes Weichharz der Wurzel von Iris florentina. A. Vogel (*J. Pharm.* 1, 484).

Harze aus der Rinde der Lopezwurzel. — Das ätherische Extract, mit Wasser gewaschen, wird durch kalten Weingeist in ein schwerlösliches Harz von 170° Schmelzpunct (mit 64,25 C, 7,99 H) und in ein leichtlösliches von 48° Schmelzpunct (mit 69,54 C, 7,43 H) zerlegt. Beide sind in Kalilauge löslich, durch Säuren fällbar, nicht durch Säuren unter Zuckerbildung zersetzbar. — Der weingeistige Auszug der mit Aether erschöpften Rinde verdunstet, lässt ein 3. Harz, nach dem Waschen mit warmem Wasser spröde, geschmacklos, bei 135° schmelzend, welches 62,38 Proc. C, 3,92 H hält. Es löst sich reichlich in wässrigen Alkalien, durch Säuren fällbar, bildet keinen Zucker und löst sich kaum in Aether. Schnitzer (*Pharm. Viertelj.* 11, 1).

Harz der Lorbeeren. Bonastre (*J. Pharm.* 10, 30).

Harze von Lycoperdon cervinum (Hirschbrunst). Biltz (*N. Tr.* 11, 2, 58).

Kratzendes Harz der Manna. — Man vertheilt Manna in gleichviel Wasser und schüttelt wiederholt mit Aether, welche das vorhandene Harz nebst einer Säure (beide sehr wenig betragend) aufnimmt. Die gelbe ätherische Lösung lässt beim Destilliren gelbes Harz zurück, welches man mit Wasser wäscht, in heissem absoluten Weingeist löst, und von dem beim Erkalten niederfallenden weissen Pulver scheidet. Diese weingeistige Lösung wird durch Wasser milchig getrübt, durch salpetersaures Silberoxydammoniak erst nach einigem Stehen dunkler gefärbt und gefällt, mit weingeistigem Bleizucker, mehr noch bei Zusatz von Ammoniak erzeugt sie braunen Niederschlag, der bei 100° enthielt ein Mal 35,75 Proc. C, 4,46 H, 13,15 O und 46,64 PbO, ein 2. Mal 25,27 Proc. C, 3,12 H, 13,19 O und 58,42 PbO. Leuchtweiss (*Ann. Pharm.* 53, 131).

Harz der Medicago. Bernays (*Repert.* (3) 6, 329).

Scharfes Weichharz der Radix Meu. Reinsch (*Jahrb. pr. Pharm.* 2, 302: 14, 388).

Harze des brasilianischen Nelkenzimmts (Persea caryophyllata). Trommsdorff (*N. Tr.* 23, 1, 12).

Harz von Oenanthe crocata. Cormerais (*J. Chim. méd.* 6, 459).

Harz von Oenanthe fistulosa. Gerding (*J. pr. Chem.* 44, 175).

Harze aus Pappelknospen. — Aus den Schwarzpappelknospen: Pellerin (*J. Pharm.* 8, 434), Schrader (*A. Gehl.* 6, 578); aus den Knospen von *Populus balsamifera*: Hagström (*Crell N. Entd.* 3, 171); aus der Rinde: Wittstein (*Pharm. Viertelj.* 6, 47). Hallwachs erhielt aus Pappelknospen die VII, 871 erwähnten Krystalle, Piccard (*Züricher Mitth.*; *J. pr. Chem.* 93, 369; *Kritt. Zeitschr.* 8, 138) Chrysinsäure, $C^{32}H^{8}O^{6}$.

Harze aus Grana Paradisi. — Die Paradieskörner halten ein aus der weingeistigen Lösung durch weingeistigen Bleizucker fällbares und ein 2. nicht fällbares Harz. Sandrock (*N. Br. Arch.* 73, 18).

Harze aus Petasites vulgaris. — Die weingeistige Tinctur der getrockneten Wurzel scheidet beim Abdestilliren des Weingeists eine klebrige Masse, den Petasitbalsam aus. Wird derselbe mit mässig starker Natronlauge einige Stunden gekocht, so löst sich, während flüchtiges Oel entweicht, ein Theil, die *Petasit-*

säure, während ein hellgelbes Harz, Reinsch' Petasit, ungelöst bleibt. Man scheidet beide, fällt die alkalische Lösung mit Phosphorsäure, sammelt und wäscht die gelbbraunen Flocken mit Wasser, löst sie in Weingeist und lässt verdunsten. Die *Petasitsäure* ist braun, flockig-krystallisch, von scharf kratzendem Geschmack, sie färbt sich mit Salzsäure oder Schwefelsäure allmählich braun, liefert bei der trocknen Destillation ein flüchtiges Oel und löst sich in verdünnter Natronlauge. — Der *Petasit* riecht wie die Wurzel, wird auch durch conc. Natronlauge nicht verändert, er liefert bei der trocknen Destillation gelbes Oel von Rettiggeruch. Seine weingeistige Lösung mit wenig Salzsäure oder Schwefelsäure vermischt, färbt sich schön smaragdgrün, welche Farbe bei Anwendung von Salzsäure in Blau, endlich in Braungrün übergeht. Reinsch (*N. Jahrb. Pharm.* 4, 257).

Harz des spanischen Pfeffers. Capsicin. — Durch Ausziehen des weingeistigen Extracts mit Aether und Abdampfen wird ein gelbrothes oder rothbraunes dickflüssiges Harz erhalten von heftig brennendem Geschmack. Verdickt sich am Sonnenlichte. Löst sich etwas in Wasser und ertheilt ihm seine Schärfe. Löst sich leicht mit rothbrauner Farbe in Kalilauge, Weingeist, Aether und Terpenthinöl; erhärtet mit Baryt zur festen Verbindung. Buchholz (*Taschenbuch* 1816, 1), Braconnot (*Ann. Chim. Phys.* 6, 1 und 122; *Repert.* 26, 157). Aus dem rothbraunen Harz ziehen verdünnte Säuren eine durch Alkalien in gelbbraunen Flocken fällbare giftige und hautreizende Substanz, welche nicht alkalisch reagirt und mit Säuren keine Krystalle liefert. Landerer (*Pharm. Viertelj.* 3, 34).

Harze der Pimpinella Saxifraga. Bley (*N. Tr.* 12, 2, 80).

Das Harz der Wurzel von *Podophyllum peltatum* (*Podophyllin*) wird durch Verdunsten der weingeistigen Tinctur zum Syrup, Fällen mit Wasser und Waschen erhalten. Es ist sehr bitter und wirkt purgirend, löst sich in Weingeist und Aether und wird durch Alkalien theilweis verseift. — Aether entzieht der Wurzel ein schwarzes, weniger wirksames Harz. Cadbury (*Pharm. Journ. Trans.* 18, 179; *Chem. Centr.* 1859, 46).

Scharfes Weichharz aus Semen Ricini. Soubeiran (*J. Pharm.* 15, 507).

Harze der Meerzwiebel (*Scilla maritima*).

Die Untersuchungen über den wirksamen Bestandtheil der fleischigen Zwiebel von *Scilla maritima* (VIII, 87), das *Scillitin*, entscheiden nicht darüber, ob derselbe zu den Harzen, Alkaloïden oder Bitterstoffen zu stellen ist. — Mandet (*Compt. rend.* 51, 87) unterscheidet 2 eigenthümliche Stoffe, das giftige und reizende *Skuleïn* und das nicht giftige Scillitin, ohne Näheres hinzuzufügen. Auch Schroff (*N. Repert.* 14, 241) unterscheidet ein narkotisches (Scillitin) und ein scharfes nicht flüchtiges Princip. Righini (*Repert.* 63, 87) hält Scillitin für unreines Veratrin.

a. Nach Tilloy (*J. Pharm.* 12, 635. — *N. J. Pharm.* 23, 406; *Pharm. Centr.* 1854, 93) hält die Meerzwiebel keine flüchtige Schärfe, aber Krystalle von citronensaurem (nach Schroff von oxalsaurem) Kalk, welche die Haut beim Reiben reitzen und entzünden. Ihre wirksamen Bestandtheile sind ein scharfes Harz und ein Bitterstoff.

Das trockne Meerzwiebelpulver giebt an Aether wohlriechendes gelbes Fett (oder fette Säuren?) ab, welchem anhängender Bitterstoff durch heisses Wasser entzogen werden kann. Wird das mit Aether erschöpfte Pulver mit Weingeist ausgezogen, so läuft dieser sehr scharf und bitter ab und lässt beim Verdunsten ein scharfes Harz, aus welchem durch Aether anhängendes Fett, durch Wasser Zucker zu entfernen ist. Dieses ist sehr giftig, in heissem Wasser erweichend, es löst sich in Alkalien und Weingeist und wird durch Säuren nicht verändert. — Der Bitterstoff wird der mit Aether und Weingeist erschöpften Meerzwiebel durch heisses Wasser entzogen, er ist durch Kohle fällbar, welche ihn an kochendem Weingeist wieder abgiebt. Tilloy.

b. Vogel (*Schw.* 6, 101) und Lebourdais (*N. Ann. Chim. Phys.* 24, 62; *Ann. Pharm.* 67, 252) suchen Bitterstoffe darzustellen.

1. Vogel zieht den eingedickten Saft mit Weingeist aus, verdunstet, löst den Rückstand in Wasser, fällt den Gerbstoff mit Bleizucker, befreit das Filtrat durch Hydrothion von Blei, filtrirt und verdunstet. Es bleibt Scillitin nebst Zucker und Salzen als farblose, zerreibliche Masse, von sehr bitterem, dann süsslichen Geschmack, die Erbrechen und Durchfall bewirkt. Diese erweicht schnell an der Luft, löst sich leicht in Wasser, absolutem Weingeist und in Essig. — 2. Lebourdais fällt den sehr gefärbten und sehr zähen Absud der Zwiebel mit Bleizucker, schüttelt das Filtrat kalt mit gereinigter Thierkohle, bis es Farbe und Bitterkeit verloren hat, sammelt und wäscht die Kohle, die nach dem Trocknen mit Weingeist ausgekocht wird und an diesen Scillitin abgiebt, welches beim Verdunsten zurückbleibt. — Amorphe, neutrale Masse, die keine Feuchtigkeit anzieht, beim Erhitzen leicht zersetzt wird, sich in Vitriolöl mit Purpurfarbe löst, dann damit schwärzt und durch Salpetersäure zersetzt wird. Ein Theilchen auf die Zunge gebracht, bewirkt eine Empfindung wie Aetzmittel. — Bley (*N. Br. Arch.* 61, 141) verfuhr nach Lebourdais unter Vermeidung zu starker Wärme und erhielt bei freiwilligem Verdunsten farblose lange biegsame Nadeln von sehr bitterem Geschmack, welche bei gelindem Erwärmen amorph wurden; dann nicht wieder krystallisirt zu erhalten. — Nach Wittstein (*Repert.* (3) 4, 200) ist der Bitterstoff der Meerzwiebel nicht durch Bleiessig fällbar, auch nicht durch Bleioxydhydrat, welches letztere aber den scharfen Stoff fällt.

c. Marais (*N. J. Pharm.* 31, 130) und Landerer (*Repert.* 47, 442) glauben ein Alkaloid erhalten zu haben, Tilloy vermochte kein solches abzuscheiden.

1. Marais zieht entweder die trockne Wurzel mit Weingeist von 56 Proc., oder die frische mit Weingeist von 90 Proc. aus, vermischt die Tinctur mit Kalkmilch, schüttelt mit Aether, hebt die aufschwimmende Schicht ab und verdunstet, wo Scillitin und Fett bleiben, welches letztere durch Wiederauflösen in Weingeist beseitigt wird. — Amorphe hygroskopische hellgelbe Masse, durchdringend bitter und alkalisch reagirend. — Löst sich in Vitriolöl mit violetter Farbe, worauf Wasser grüne Flocken fällt, in Salpetersäure mit rother, rasch verschwindender Farbe, nicht in Salzsäure, aber in Ammoniak und wässrigen Alkalien unter Zersetzung und Verlust des bitteren Geschmacks. Entwickelt mit Kalihydrat erhitzt Ammoniak. Es löst sich nicht in Wasser, erzeugt mit Anderthalb-Chloreisen orangegelben, mit 2-fach-Chlorplatin gelben Niederschlag und verbindet sich mit Essigsäure. Es löst sich in Weingeist und Aether. Eingenommen wirkt es erbrechend, heftig purgirend, dann narkotisch. Marais. — 2. Landerer digerirt die zerstampften inneren Schuppenblätter der Scilla mit sehr verdünnter Schwefelsäure, kocht das Filtrat auf die Hälfte ein, stellt es mit Kalk gesättigt 3 Tage hin, sammelt und trocknet den Rückstand. Wird dieser mit Weingeist ausgekocht, so setzt das Filtrat nach dem Eindampfen sehr wenig kleine sehr bittere Nadeln ab, nicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich, die Lackmus bläuen, die Säuren sättigen und mit ihnen krystallisirbare Salze bilden. Die Salze schmelzen in der Hitze, stossen zum Husten reizenden Geruch aus, verkohlen, lassen aber keine Spur Kalk. Dieser Stoff lässt sich aus trocknen Zwiebeln nicht erhalten.

Harz aus Radix Sumbulus. Sumbulbalsam. — Wird der aetherische Auszug der Wurzel verdunstet, durch Auflösen in Weingeist von 75 Proc. und Wiederverdunsten vom Wachs befreit, so bleibt eine klare blassgelbe Masse von der Dicke des venetianischen Terpenthins, der *Sumbulbalsam* von Reinsch. Derselbe färbt sich beim Erhitzen eines Tropfens im engen Glasrohr olivengrün, dann indigblau; der trocknen Destillation unterworfen lässt er nacheinander gelbes, grünes und, während sich die Retorte mit blauen Dämpfen füllt, dunkelblaues Oel übergehen, welches nach Sommer (*N. Br. Arch.* 98, 1) Umbelliferon hält. — Tropft man Balsam in Vitriolöl, so färbt er sich schön purpurfarben, worauf Wasser blaue Flocken fällt; auch aus seiner weingeistigen Lösung fällt Vitriolöl lila oder purpurfarbenen Niederschlag. — Schmilzt man

den Balsam mit Kalistücken und fügt wenig Wasser zu, so nimmt dieses angeliksaures Kali (V, 497) auf, während sumbulamsaures Kali ungelöst bleibt. Dasselbe für sich in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, liefert *Sumbulamsäure* als terpenthinartige Masse, welche bei mehrwöchentlichem Stehen zu gelben weichen Krystallen zu erstarren vermag. Ihr Kalisalz ist krystallisch; ihre Lösung in absolutem Weingeist färbt sich beim Einleiten von Salzsäuregas violett bis blau und lässt beim Destilliren ein farbloses, durch kohlensaures Kali zu entsäuerndes Oel übergehen, welches durch Vitriolöl braunviolett bis blau gefärbt wird, etwa der Vinester der Sumbulamsäure? REINSCH (*Jahrb. pr. Pharm.* 6, 300; 7, 79; 13, 68). — u. *Ricker* (16, 12).

Harz von Taraxacum officinale. POLEX (*N. Br. Arch.* 19, 51.)
Harze des Thees. MULDER (*Pogg.* 43, 633.
Harze der Tormentillwurzel. MEISSNER (*Berl. Jahrb.* 29, 2, 69).
Hartharz der blauen Traubenschalen. NEES v. ESENBECK (*Br. Arch.* 20, 196).
Scharfes Harz der Trüffeln. RIEGEL (*Jahrb. pr. Pharm.* 7, 226).

Turpethharz. Nachtrag zu VII, 1316. Aus der Wurzel von *Ipomaea Turpethum*. Diese liefert 4 Proc. Harz, von welchem sich 1/20 in Aether auflöst.

Man erschöpft die Wurzel mit kaltem Wasser, trocknet und zieht sie im grob zerschnittenen Zustande mit Weingeist aus. Nachdem von der braunen Tinctur der Weingeist abdestillirt, wird das Harz mit Wasser gefällt, wiederholt mit Wasser ausgekocht, getrocknet, zerrieben, 4 bis 5 Mal mit Aether geschüttelt und ebenso oft aus der weingeistigen Lösung mit Aether gefällt. Das so erhaltene Harz ist das *Turpethin*.

Braungelb, geruchlos, schmeckt anfangs nicht, dann scharf und bitter. Lässt sich nicht entfärben. Zum grauen Pulver zerreiblich, dabei die Schleimhäute stark reizend. Schmilzt bei 183°.

			SPIRGATIS. Mittel (4).
68 C	408	56,66	56,60
56 H	56	7,77	7,81
32 O	256	35,57	35,59
$C^{68}H^{56}O^{32}$	720	100,00	100,00

Also wie Jalappin (VII, 1318) und Scammonin (VII, 1317) zusammengesetzt, von diesen durch Unlöslichkeit in Aether unterschieden.

Färbt sich nach dem *Schmelzen* auf Platinblech braun und schwarz, entwickelt scharfen Geruch, entzündet sich und verbrennt mit heller russender Flamme, Kohle lassend. — Löst sich langsam in *Vitriolöl* zur schön rothen Flüssigkeit, welche durch Wasser anfangs lebhafter roth, dann braun und schwarz gefärbt wird. — Zerfällt beim Kochen mit *Mineralsäuren* in Turpetholsäure und Zucker. $C^{68}H^{56}O^{32} + 12HO = C^{32}H^{32}O^{8} + 3C^{12}H^{12}O^{12}$. — Wird durch starke *Basen* unter Wasseraufnahme zu turpethsaurem Salz.

Löst sich leicht in *Weingeist*, nicht in *Aether*. SPIRGATIS (*N. Repert.* 13, 97; *J. pr. Chem.* 92, 97).

Turpethsäure. — Wird aus Turpethin durch Auflösen in Barytwasser, wie Jalappinsäure (VII, 1320) aus Jalappin erhalten. — Amorphe, gelbe, glänzende durchscheinende Masse, sehr hygroskopisch. Geruchlos, schmeckt säuerlichbitter. Reagirt stark sauer.

			SPIRGATIS. Mittel.
68 C	408	53,97	53,88
60 H	60	7,94	7,90
36 O	288	38,09	38,22
$C^{68}H^{60}O^{36}$	756	100,00	100,00

Von der Jalappinsäure durch Mehrgehalt von 1 At. HO unterschieden.

Verbrennt auf Platinblech mit heller russender Flamme. — Zerfällt beim Behandeln mit Mineralsäuren in Turpetholsäure und Zucker. $C^{68}H^{60}O^{36} + 8HO = C^{32}H^{32}O^{8} + 3C^{12}H^{12}O^{12}$. Der Zucker ist gährungsfähig, süss, beim Erhitzen nach Caramel riechend. — Turpethsäure löst sich in *Wasser*. SPIRGATIS.

Sie bildet ein *halbsaures* und ein *einfach-saures Barytsalz*.

		Halb.		SPIRGATIS.			Einfach.		SPIRGATIS.
68	C	408	45,78	45,58	68 C		408	49,54	49,55
58	H	58	6,51	6,63	59 H		59	7,16	7,22
34	O	272	30,52	30,49	35 O		280	34,00	34,10
2	BaO	153	17,19	17,30		BaO	76,5	9,30	9,13
$C^{68}H^{58}Ba^{2}O^{36}$		891	100,00	100,00	$C^{68}H^{59}BaO^{36}$		823,5	100,00	100,00

Turpetholsäure. — Wird aus Turpethin und Turpethsäure durch Kochen mit Säuren [wie Jalappinolsäure aus Jalappin (VII, 1312)] neben Zucker erhalten. Man reinigt durch Auswäschen und Schmelzen mit Wasser, Auflösen in wässrigem Weingeist, Entfärben mit Thierkohle und krystallisirt 3 bis 4 Mal aus verdünntem Weingeist um.

Weisse Masse, aus mikroskopischen Nadeln und Bündeln bestehend. Schmilzt bei etwa 88°. Geruchlos, schmeckt kratzend. Reagirt sauer.

			SPIRGATIS. Mittel.
32 C	192	66,66	66,53
32 H	32	11,11	11,21
8 O	64	22,23	22,26
$C^{32}H^{32}O^{8}$	288	100,00	100,00

Hält 2 At. Wasser mehr als Jalappinolsäure (VII, 1312).

Zersetzt sich beim Erhitzen wie Jalappinolsäure mit heftig reizendem Rauch, verbrennliche Kohle lassend.

Natronsalz. — Blendend weisse, seidenglänzende Masse, bei mikroskopischer Betrachtung aus rhombischen Platten mit Winkeln von 55 und 125° gebildet erscheinend.

			SPIRGATIS.
32 C	192	61,94	61,90
31 H	31	10,00	9,99
7 O	56	18,06	18,03
NaO	31	10,00	10,08
$C^{32}H^{31}NaO^{8}$	310	100,00	100,00

Barytsalz. — Amorph.

			SPIRGATIS.
32 C	192	53,99	53,60
31 H	31	8,72	8,75
7 O	56	15,75	16,02
BaO	76,5	21,54	21,63
$C^{32}H^{31}BaO^{8}$	355,5	100,00	100,00

Die Säure löst sich leicht in *Weingeist*, schwieriger in *Aether*. SPIRGATIS.

Harz der Wachholderbeeren. — Nur alte, nicht die frischen Beeren halten Harz, welches aus flüchtigem Oel erzeugt ist. REBLING (*N. Br. Arch.* 67, 288). — a. Das durch Auskochen des weingeistigen Extracts mit Wasser erhaltene Harz ist schmutzig grün, spröde, zum graugrünen Pulver zerreiblich. Riecht schwach nach Wachholderbeeren, geschmacklos, in der Wärme erweichend und schmelzbar. Wird in kochender Kalilauge härter und fester, ohne sich zu lösen. Löst sich in kaltem wässrigen Ammoniak mit hellgrüner Farbe, durch Säuren fällbar. Löst sich in Weingeist, Aether und flüchtigen, weniger in fetten Oelen. TROMMSDORFF.

b. *Juniperin* von Steer. Werden mit kaltem Wasser ausgelaugte Wachholderbeeren zur Gewinnung des flüchtigen Oels destillirt, so setzt der heiss kolirte Rückstand in der Blase beim Erkalten und Verdunsten einen Bodensatz ab, den man nacheinander mit kaltem und kochendem Weingeist behandelt. Diese Auszüge setzen beim Erkalten und Abdestilliren nacheinander Wachs und grünes Harz, endlich Juniperin als gelbes Pulver ab, welches dann zum Harz zusammenballt und als solches getrennt und abgewaschen wird. Dasselbe verwandelt sich beim Zerreiben mit Wasser in ein gelbes Pulver, welches sich in 60 Th. Wasser völlig löst und beim Schütteln mit Aether in diesen übergeht. Das beim Verdunsten des Aethers bleibende Juniperin ist hellgelb, mit Geruch nach Wachholder und Flamme verbrennlich. Es löst sich in Vitriolöl mit hellgelber, beim Stehen rothbrauner Farbe, in Ammoniak mit goldgelber Farbe. Fr. Steer (*Wien. Acad. Ber*. 21, 383).

D. *Aldehydharz.*

Liebig. *Ann. Pharm.* 14, 158.
Bley. *N. Tr.* 25, 2, 79.
Weidenbusch. *Ann. Pharm.* 66, 152; *Pharm. Centr.* 1848, 852; *J. pr. Chem.* 46, 252; *Chem. Gaz.* 1849, 34; *Lieb. Kopp* 1847 u. 1848, 548.
Fr. Götz. *N. Repert.* 12, 145.

Bildung. 1. Beim Erwärmen von Aldehyd mit Kalilauge (IV, 615), Liebig, der hierbei auftretende stechende Geruch rührt von einem goldgelben dicken zimmtartig riechenden Oel her, welches sich an der Luft oder mit Salpetersäure rasch zu einem (vom Aldehydharz verschiedenen) Harz oxydirt. Weidenbusch. — 2. Beim Erwärmen von Acetal (IV, 807) mit weingeistigem Kali, wenn Luft hinzutritt. Liebig.

Schon Döbereiner (*Schw*. 38, 327; 64, 466) bemerkte die Bildung von Harz beim Brennen von kalihaltendem Weingeist im Essiglämpchen (IV, 556); auch wird Sein Sauerstoffaether (IV, 611) durch Kali und schneller noch durch Vitriolöl zum indifferenten gelben Harz, leicht löslich in Weingeist und Aether, im Sonnenlichte ausbleichend. — Holzgeist und Fuselöl bilden in Berührung mit Platin, Luft und Kali Harze, doch langsamer als Weingeist. Götz.

Die beim Stehen oder Abdampfen von weingeistigem Kali bei Luftzutritt eintretende Bräunung (IV, 593) rührt von gebildetem Aldehydharz her. Liebig. Kocht man weingeistiges Natron und übersättigt mit Säuren, so wird braunes, in Alkalien lösliches Harz von wechselnder Zusammensetzung erhalten. Erhitzt man dieselbe Lösung in zugeschmolzenen Röhren, so bildet sich rothes, in Alkalien unlösliches Harz, auch aus Holzgeist von derselben Zusammensetzung zu erhalten, im Mittel mit 74,88 Proc. C, 8,74 H, 16,38 O, vielleicht = $C^{12}H^8O^2$ (Rechn. 75,0 C, 8,33 H, 16,67 O) und aus 3 At. Aldehyd durch Austritt von 4 At. Wasser entstanden. Dabei wird auch Ameisensäure erzeugt, aber setzt man dem weingeistigen Natron etwas essigsaures oder ameisensaures Natron zu, so hält das Harz 82,31 Proc. C, 8,69 H. Mylius (*Chem. News* 1865, 148; *Krit. Zeitschr.* 8, 526).

Erhitzt man Aldehyd 100 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 160°, so wird neben Wasser, Weingeist und Essigsäure ein sauerstofffreies Harz erzeugt, welches auf 4 At. Kohle 2 At. Wasserstoff hält. Berthelot (*Compt. rend.* 56, 703; *Ann. Pharm.* 128, 256).

Darstellung. 1. Man erwärmt Aldehyd, Weidenbusch, das aus Weingeist, Schwefelsäure und Braunstein erhaltene aldehydreiche Destillat (IV, 612, 3), Liebig, mit Kalilauge und wäscht das gebildete Harz mit Wasser, doch beseitigt auch kochendes Wasser nicht allen Geruch nach flüchtigem Oel. Weidenbusch. Fällt man das Harz aus seiner Lösung in Kali durch verdünnte Schwefelsäure, kocht die filtrirte Lösung in warmem Weingeist nach Zusatz von Wasser bis zum Verdampfen des Weingeistes und trocknet das niedergefallene Harz bei 100° im Vacuum (Anal. B.), so löst es sich nicht mehr in

Wasser und unvollständig in Weingeist. Liebig. — Man bringt in ein mit Weingeistdampf gefülltes Gefäss, welches man von Zeit zu Zeit öffnet, Kalilauge von 1,26 spec. Gew. und daneben Platinmohr, wo sich die Kalilauge bald gelb färbt und dunkelbraunes körniges Harz ausscheidet, welches man bei möglichstem Luftabschluss wäscht. Es hält so noch gegen 9 Proc. in Weingeist lösliches Harz, wohl durch Oxydation entstanden, und durch Auswaschen mit Weingeist zu entfernen. Götz.

Bley versetzt das aus 1 Th. Salpetersäure von 1,24 spec. Gew. und 4 Th. Weingeist erhaltene und über Chlorcalcium rectificirte, aldehydhaltende Destillat so lange mit Kali, als ein gelber Niederschlag entsteht, wäscht diesen mit Wasser, löst ihn in Aether und dampft ab. Dieses Aldehydharz ist spröde, hellbraun, leicht schmelzbar, es wird durch Salpetersäure zerstört, durch Vitriolöl geschwärzt, durch warme Salzsäure oder Essigsäure gelöst, aus letzterer Lösung durch Wasser fällbar. Es löst sich sehr wenig in warmem wässrigen Ammoniak und Kali, erst beim Erwärmen in 80-proc., aber in kaltem absoluten Weingeist, auch schnell in Aether und Essigvinester, sowie in warmem Terpenthinöl und Mandelöl.

Eigenschaften. Dunkelbraunes hartes Harz, zum hellbraunen, Liebig, pomeranzengelben Pulver zerreiblich. Weidenbusch. Rothe, zerreibliche Masse, dem Drachenblut ähnlich, wird an der Luft blasser, endlich fahlgelb. Götz. Geschmacklos.

	Liebig.		Weidenbusch.	Götz.	
	a.	b.		a.	b.
		Bei 100°.		Neben Vitriolöl.	Im Vacuum.
C	65,68	73,34	76,40	65,62	53,21
H	7,08	7,76	7,97	7,99	7,53
O	27,24	18,90	15,63	26,39	39,26
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

In a setzt Liebig noch Kali voraus. — Götz giebt für das in Weingeist unlösliche Harz a die Formel $C^{32}H^{24}O^{10}$; b ist der in Weingeist lösliche Antheil des Aldehydharzes, durch Aether und Chloroform als citronengelber Niederschlag fällbar = $C^{36}H^{30}O^{20}$ nach Götz.

Entwickelt, wenn es an der *Luft* bei Mittelwärme, dann bei 100° getrocknet wird, geistigen Geruch, entzündet sich bisweilen und brennt wie Zunder fort. — Bei starkem *Erhitzen* brennt es wie ein Harz und lässt glänzende Kohle. Liebig. — Die braune weingeistige Lösung wird durch wenig *Chlor* entfärbt, worauf Wasser ein weisses chlorhaltendes Pulver niederschlägt. Weidenbusch. — Das in Weingeist unlösliche sowohl wie das darin lösliche Harz wird nicht durch schmelzende *Alkalien* zersetzt. Götz.

Aldehydharz löst sich beim Auswaschen allmählich mit dunkelbrauner Farbe in *Wasser*. — Löst sich nicht in *Schwefelkohlenstoff*, Götz, theilweis in *Vitriolöl*, durch Wasser fällbar, und kaum in *Alkalien*. Weidenbusch. Vergl. oben.

Das nach 1 bereitete Harz löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*, Liebig, Weidenbusch, das nach 2 bereitete löst sich nicht in Weingeist, Aether und *Chloroform*. Götz.

Zweiter Anhang zu den Verbindungen mit 40 At. Kohlenstoff.

Humussubstanzen.

Vauquelin. *Ann. Chim.* 21, 29; *Crell. Ann.* 1798, 1, 424.
Klaproth. *A. Gehl.* 4, 329. — Th. Saussure. *A. Gehl.* 4, 684.
Einhof. *A. Gehl.* 6, 381.
Proust. *J. Phys.* 63, 320; *N. Gehl.* 3, 374.

Braconnot. *Ann. Chim.* 61, 187; *N. Gehl.* 9, 132. — *Ann. Chim.* 80, 289. — *Ann. Chim. Phys.* 12, 189; *Schw.* 27, 344; *Gilb.* 63, 365. — *Ann. Chim. Phys.* 31, 40.
Berzelius. *Thoms. Ann.* 2, 314. — *Scher. Ann.* 7, 224. — *Pogg.* 18, 84. — *Pogg.* 29, 3 und 238.
Sprengel. *Kastn. Arch.* 7, 163; 8, 145.
Boullay. *J. Pharm.* 16, 165.
Malaguti. *Ann. Chim. Phys.* 59, 413; *J. Pharm.* 21, 443.
Hermann. *J. pr. Chem.* 12, 277; 22, 65; 23, 375; 25, 189; 27, 165; 34, 156.
Peligot. *Ann. Chim. Phys.* 67, 157; 73, 208; Ausz. *J. pr. Chem.* 18, 188.
Mulder. *J. pr. Chem.* 16, 246; 21, 203 und 331; 32, 325.
P. Thenard. *Compt. rend.* 44, 980; 49, 289; 52, 444; *Par. Soc. Bull.* 1861, 93 und 60. — *Compt. rend.* 52, 792; 53, 1019.

Die beim Verwesen vieler organischen Verbindungen, besonders der Holzfaser, entstehenden unkrystallisirbaren, braunen oder schwarzen Substanzen, die ähnlichen, welche Säuren oder Alkalien aus Zucker oder Holzfaser bilden und viele, äusserlich mit diesen Uebereinstimmende werden mit dem gemeinschaftlichen Namen *Humus*, *Humussubstanz*, *Moder*, *Torfmaterie* bezeichnet. Durch leichte Löslichkeit in Wasser untercheidet sich von ihnen die Quellsäure, welche aber bei Luftzutritt gleichfalls in unlösliche Quellsatzsäure übergeht. Da die Zusammensetzung dieser Substanzen nur selten, ihre Formel nicht mit Sicherheit festgestellt ist, so sind sie hier nebeneinander abgehandelt.

Bildung und Vorkommen. I. Beim Verwesen vieler organischer Verbindungen, insbesondere der Holzfaser, daher:

1. In der Dammerde. Ueber Bildung von Humus in der Dammerde s. Soubeiran (*N. J. Pharm.* 17, 321; *J. pr. Chem.* 50, 291; *Lieb. Kopp* 1850, 651); Blondeau (*Compt. rend.* 57, 414; *Chem. Centr.* 1864, 252). Der wässrige Auszug von Versailler Ackererden hielt eine dem Zucker oder Dextrin verwandte Substanz. Verdeil u. Risler (*Compt. rend.* 35, 95; *Lieb. Kopp* 1852, 766). S. auch Risler (*N. Arch. ph. nat.* 1, 305; *Lieb. Kopp* 1858, 507).

2. Im Dünger. Thenard's Düngersäure, Braconnot's Azulensäure, verschieden von der Azulensäure dieses Handbuchs (V, 782).

3. Im faulen Holz. Berzelius. Hermann. — Der schwarzbraune pulverförmige Rest eines im Sumpf verfaulten Eichenstamms hielt durch wässriges kohlensaures Ammoniak ausziehbare Quellsäure und eine der Quellsatzsäure nahestehende Säure, aber vollständiger fällbar durch Salzsäure und nicht in Salpetersäure löslich. Berzelius (*Pogg.* 29, 262). — Ein Pumpenrohr von Fichtenholz, welches sich lange Zeit zunächst über dem Wasser befunden hatte, hielt in den inneren Lagen des Holzes viel Quellsäure, in der äusseren meist Quellsatzsäure. Winckler (*Jahrb. pr. Pharm.* 20, 10; *Lieb. Kopp* 1850, 392). S. auch A. Vogel (*N. Repert.* 6, 102).

4. Im Torf, neben unzersetzter Holzfaser, seine Hauptmasse bildend. Einhof. Proust. Braconnot. Im bituminösen Holz, Jameson (*Scher. J.* 7, 419), Braconnot, in der Braunkohle.

Ueber Quellsäure und Humussubstanzen aus Torf s. Reinsch (*J. pr. Chem.* 24, 274), über Torfhuminsäure Wackenroder (*J. pr. Chem.* 24, 22); Soubeiran (*N. J. Pharm.* 18, 16). Ueber Humus aus Braunkohle s. Reinsch (*J. pr. Chem.* 19, 478).

Eine schwarze humusartige Substanz, welche nach einem Erdstoss auf dem Wasser des schottischen Sees Loch-Dochart schwamm und wohl vermoderter Torf war, hielt 76,7 Proc. C, 4,7 H und 18,6 O, nebst Spuren Asche und Stickstoff. Gregory (*Ann. Pharm.* 61, 365; *Lieb. Kopp.* 1847 und 1848, 808). — Haidinger's *Dopplerit* ist eine bei Aussee in Steyermark in einem Torflager vorkommende Modersubstanz, im frischen Zustande gallertartig, braunschwarz,

nach dem Liegen an der Luft elastisch, kautschukartig, mit mikroskopisch erkennbaren Pflanzenfasern. Nach dem Trocknen bei 100°, wo 78,5 Proc. Wasser fortgehen, glasglänzend und pechartig mit (nach Abzug von Asche und 1,03 Proc. Stickstoff) 51,63 Proc. C, 5,34 H und 43,03 O, der Formel $C^{40}H^{24}O^{26}$ entsprechend. Kalilauge verändert nach dem Trocknen nicht, aber entwickelt aus der frischen Substanz Ammoniak und löst einen Theil, welchen Salzsäure wieder fällt. SCHRÖTTER (*Wien. Acad. Ber.* 1849, 285; *Lieb. Kopp* 1849, 781). — Der *Pigotit*, eine braune Masse, welche sich an Granitklippen an den Ost- und Westküsten von Cornwallis eingelagert findet und wohl aus abgestorbenen Pflanzen entstanden ist, hält als Thonerdesalz JOHNSTON's *Mudesige Säure*, dunkelbraun, löslich, nicht zerfliesslich und nach der Formel $C^{12}H^{5}O^{8}$ zusammengesetzt. Ihr Silbersalz hält noch 3 At. AgO, ihr Thonerdesalz 4 At. $Al^{2}O^{3}$ und 8 At. HO. Chlor bildet weisse gallertartige, Salpetersäure braune zerfliessliche *Mudesinsäure*, $C^{12}H^{5}O^{10}$. JOHNSTON (*Phil. Mag. J.* 1840, Nov.; *J. pr. Chem.* 22, 182).

5. In vielen Baumrinden, namentlich in der von *Pinus sylvestris* (Vergl. VII, 910 u. f.), in der Chinarinde (Vergl. VII, 907), BERZELIUS, in der Rinde von *Salix fragilis* und reichlich in der Buchenrinde, BRACONNOT, der Rinde der Eiche und Rosskastanie. THOMSON.

Aus dem wässrigen Absud des Anacahuiteholzes fällt Bleizucker gerbsaures und humussaures Bleioxyd, welches beim Auflösen in Essigsäure Humussäure ausscheidet. Diese Humussäure, durch Auswaschen, Auflösen in wässrigem Ammoniak und Fällen mit Salzsäure gereinigt, hält nach dem Trocknen bei 110° 45,11 Proc. C, 4,56 H und 50,33 O, der Formel $C^{16}H^{10}O^{14}$ entsprechend. LUDW. MÜLLER (*Pharm. Viertelj.* 10, 532).

Aus alkalischen Geschwüren kranker Bäume, besonders der Ulmen, schwitzt eine schwarze Masse, KLAPROTH's *Ulmin* aus, welche SMITHSON (*J. Phys.* 78, 311) als eine Verbindung von Humussubstanz mit Kali erkannte.

Ueber Moder aus dem Brand des Getreides s. GRÄGER (*Ann. Pharm.* 8, 67); LUCAS (*Ann. Pharm.* 37, 90); aus *Sphaeria deusta*, KNOP (*Pharm. Centr.* 1851, 648). Eine braune Materie des *Mucor septicus* gehört hierher. BRACONNOT (*Ann. Chim.* 80, 289).

II. Bei der unvollkommenen Verkohlung oder Verbrennung, sowie bei der trocknen Destillation des Holzes und anderer organischer Körper, daher sich auch im Russ Moder findet. BRACONNOT. S. VII, 606. — Die bei niedriger Temperatur dargestellte Kohle, welche zur Schiesspulverbereitung dient, hält Ulminsäure. BOULLAY.

III. Viele Quellwasser, insbesondere die aus Torfmooren entspringenden, sowie die aus ihnen sich absetzenden Ocher halten lösliche, bei Zutritt der Luft unlöslich werdende Humussubstanzen, BERZELIUS' Quellsäure und Quellsatzsäure.

Aus dem Seinewasser fällt neutrales nicht überschüssiges Eisenchlorid einen Niederschlag, welchem Kalilauge eine der Quellsatzsäure ähnliche Säure (mit 53,1 Proc. C, 2,7 H, 2,4 N und 41,8 O) entzieht. PELIGOT (*Bull. de la Soc. d'Encourag.* (1864) 63, 542).

Eine im Ronneburger Mineralwasser vorkommende Säure kommt mit der Quellsäure meist überein, doch werden ihre feuchten Verbindungen mit Kali oder Natron an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff zu quellsatzsauren und salpetersauren Salzen. DÖBEREINER (*J. pr. Chem.* 1, 113). Ueber HÜNLE's *Brunnensäure*, verschieden von Quellsäure s. *Kastn. Arch.* 6, 399; über Quellsäure des Moldauwassers s. PLEISCHL (*N. Br. Arch.* 17, 81); über Quellsäure im Regenwasser s. SALM-HORSTMAR (*Pogg.* 54, 254).

IV. Raseneisenstein und erdiges Eisenblau, Eisennieren, Bohnerz, auch Sand und eisenschüssiger Lehm halten kleine Mengen Moder. WIEGMANN (*Kastn. Arch.* 12, 442). Ueber Moder-Eisenoxyd s. NÖGGERATH u. MOHR (*Ann. Pharm.* 25, 98). Ein oolithischer Rotheisenstein Belgiens hielt 4 Proc. quellsaures Ammoniak. PHIPSON (*Compt. rend.* 52, 975; *Lieb. Kopp* 1861, 976).

V. Im menschlichen Harn findet sich eine Humussubstanz, welche sich leicht in wässrigem Kali löst, durch Säuren als geronnene schwarze Masse fällbar; unlöslich in Wasser und Weingeist. PROUST (*Ann. Chim. Phys.* 14, 264). Mit dieser scheint PROUT's (*Phil. Ann.* 4, 71; *Schw.* 36, 188) *Melanic Acid* aus krankhaft schwarzgefärbtem menschlichen Harn durch Säuren gefällt, übereinzukommen. Auch eine moderartige Materie des Nachtigallenkoths gehört hierher. BRACONNOT (*Ann. Chim. Phys.* 17, 386).

Fällt man Pferdeharn mit Salzsäure und fügt zum Filtrat Kalilauge, so fallen braune Flocken nieder, welche nach dem Auswaschen an warme Salzsäure viel Magnesia abgeben. Durch Auswaschen von der Salzsäure befreit und getrocknet, bilden sie ein braunschwarzes Pulver, welches sich spurweise in Wasser, Salzsäure und Salpetersäure, leicht in reinen und kohlensauren Alkalien, auch in Weingeist löst, aus der alkalischen Lösung durch Magnesiasalze fällbar. Aehnliches hält der Harn aller Pflanzenfresser und der Guano. v. BIBRA (*Ann. Pharm.* 53, 109).

VI. Beim Einwirken von Alkalien unter Zutritt von Luft auf Holzfaser, BRACONNOT, von Alkalien auf Rechtstraubenzucker (oder Invertzucker), von Säuren auf Rohrzucker. MALAGUTI, BOULLAY. S. VII, 752 oben.

Die bei 320° erhaltene Holzkohle wird bei Luftzutritt durch schmelzendes Kalihydrat und langsamer durch wässriges kohlensaures Kali in eine saure Humussubstanz verwandelt, die sich in Ammoniak und in wässrigen Alkalien löst. MILLON (*Compt. rend.* 51, 249; *Lieb. Kopp* 1860, 68).

VII. Die beim Behandeln von Kohle mit Salpetersäure entstehenden Producte sind der Quellsäure und Quellsatzsäure sehr ähnlich. BERZELIUS.

VIII. Der beim Auflösen von Roheisen in Salpetersäure bleibende braune, in Säuren und Wasser unlösliche Rückstand verhält sich gegen Ammoniak wie quellsatzsaures Eisenoxyd, aber ist nicht rein zu erhalten. BERZELIUS. S. III, 187, V, 784.

IX. Erhitzt man ein Gemenge von kohlensaurem Natron und Phosphor im Glasrohr mehrere Stunden möglichst genau auf 240°, so wird eine dunkelbraune Masse gebildet, welche beim Eintragen in Wasser viel selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelt und eine braune Lösung bildet, die phosphorsaures, kohlensaures Natron und eine Humussubstanz enthält. Letztere wird aus dem braunen Filtrat mit Salzsäure gefällt, mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, bis sie sich reichlicher zu lösen beginnt, wieder in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Salzsäure gefällt. — Sie ist amorph, schwarzbraun, muschelig und harzglänzend, schwach sauer, hält 44,7 Proc. Asche, 15 Proc. Phosphorsäure, in 100 Th. der den Rest ausmachenden organischen Substanz 63,88 Proc. C, 4,06 H und 32,12 O, etwa der Formel $C^{40}H^{16}O^{16}$ entsprechend. Ihre wässrigen Lösungen werden durch die meisten Salze gefällt. DRAGENDORFF (*Chem. Centr.* 1861, 865).

X. Das bei der Kaliumbereitung auftretende Kohlenoxydkalium liefert, wenn es in Wasser gelöst, durch Verdunsten der Lösung von anschiessenden Salzen möglichst befreit und seine Mutterlauge mit verdünnter Schwefelsäure gefällt wird, eine braune humusartige Masse. Sie löst sich schwer in kaltem, mehr in heissem Wasser und in verdünntem, nicht in absolutem Weingeist und nicht in Aether. Ihre Lösungen sind dunkelbraun bis schwarz, undurchsichtig, durch Säuren, auch Essigsäure vollständig fällbar. Sie löst sich leicht in Alkalien und wird durch Metallsalze gefällt. Die durch Vermischen der wässrig-weingeistigen Lösung mit Kupfervitriol erhaltene Kupferverbindung hält bei 100° im Mittel: 45,49 C, 2,45 H, 2,76 N, 19,11 CuO und 30,19 O, der Formel $C^{36}NH^{12}O^{18},3CuO$ entsprechend. W. MAYER (*In Gmelin's Manuscripten*).

Zersetzungsproducte der Gallussäure (VI, 309) und Gerbsäure (VII, 876); die kohlige Masse, welche beim Behandeln von Weingeist mit Vitriolöl erhalten wird (IV, 581), aus Eiweiss mit Salzsäure erzeugte Substanzen (S. beim Eiweiss) sind als Humussubstanzen bezeichnet.

Ueber humusartige Producte, welche beim Erhitzen von Chlorkohlenstoff mit weingeistigem Kali auftreten, BERTHELOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 54, 87; *Ann. Pharm.* 109, 121); über ähnliche beim Behandeln von Chloroform mit Natrium bei Gegenwart von Holzgeist, Weingeist, Aceton etc. entstehende, HARDY (*Compt. rend.* 54, 470; *Chem. Centr.* 1862, 672. — *Par. Soc. Bull.* 1863, 339) s. a. den angeg. Orten.

Humussubstanzen im Einzelnen.

A. *Ulminsäure von* BOULLAY.

BOULLAY (*J. Pharm.* 16, 165; *Schw.* 60, 107; *Pogg.* 20, 63) bezeichnet als Ulminsäure die durch Säuren aus Rohrzucker (VII, 691) entstehende braune Substanz, ausserdem Vieles offenbar nicht hierher gehörende. Ulminsäure (Ursprung und Darstellungsweise nicht angegeben) hielte 56,5 Proc. C, 4,81 H und 38,69 O, ihr Kupferoxydsalz bei 120° im Vacuum 10,5 Proc. CuO, das Bleisalz 26,86 Proc. PbO, das Silbersalz 28,57 AgO, doch werden die letzteren beiden Salze beim Auswaschen theilweis zersetzt.

B. *Durch Einwirkung von Säuren auf Rohrzucker entstehende.*

MALAGUTI's *Ulmin* wird durch Kochen von Rohrzucker mit sehr verdünnter Säure (nach VII, 691) erhalten, von gleichzeitig entstandener Ulminsäure durch Ammoniak, besser durch Kalilauge befreit, worauf man den unlöslichen Antheil mit Wasser, sehr verdünnter Schwefelsäure und wieder mit Wasser wäscht. Es hält im Mittel:

56,89 C, 4,72 H, 38,39 O,

der Formel $C^{24}H^{12}O^{12}$ (57,14 C, 4,75 H) entsprechend.

MALAGUTI's *Ulminsäure* bildet sich ausschliesslich, wenn man die gebildeten Flocken der weiteren Einwirkung der Säure entzieht, sie wird durch Kochen von 10 Th. Zucker, 30 Th. Wasser und 1 Th. Vitriolöl und wiederholtes Herausnehmen des erzeugten Schaums neben wenig Ulmin erhalten. Bei 150° hält sie

56,98 C, 4,76 H, 37,76 O,

ist also mit Ulmin isomer, in welches sie auch bei mehrstündigem Kochen mit Wasser übergeht. Sie löst sich in Ammoniak und in Kalilauge, ihr Kupfersalz hält 10,76 Proc. CuO, ihr Silbersalz 24,32 Proc. Metall. MALAGUTI (*Ann. Chim. Phys.* 59, 413).

Nach MULDER (*J. pr. Chem.* 21, 203 und 354; 32, 331). — Die durch Kochen von Rohrzucker mit Salzsäure oder Schwefelsäure entstehenden gefärbten, in säurehaltigem Wasser unlöslichen Substanzen sind nach MULDER entweder braune Ulminkörper, 2 At. Wasserstoff mehr als At. Sauerstoff haltend, oder schwarze Huminkörper, gleiche Atome Wasserstoff und Sauerstoff haltend. Von ersteren ist das Ulmin, von letzteren das Humin in wässrigem Alkali unlöslich, während Ulminsäure und Huminsäure sich darin lösen; doch verwandeln Alkalien auch Ulmin und Humin in die entsprechenden Säuren und bilden verdünnte Säuren bei Zutritt von Sauerstoff Ulminsubstanzen zu Huminsubstanzen, starke Säuren Ulminsäure in Ulmin um. — Ist der Zucker durch verdünnte Säuren bereits in Glucinsäure verwandelt, so erzeugt conc. Säure aus dieser ausschliesslich Humin. MULDER.

Ulmin = $C^{40}H^{16}O^{14}$, Ulminsäure = $C^{40}H^{14}O^{12}$; Humin = $C^{40}H^{15}O^{15}$, Huminsäure = $C^{40}H^{12}O^{12}$ nach MULDER. Diese Formeln, sowie die ganze Unterscheidung von Humin- und Ulminsubstanzen scheinen mir unhaltbar. Freilich führt MULDER viele Unterschiede beider Klassen von Substanzen in der Farbe, im Verhalten gegen Säuren, essigsaure Salze etc. auf, doch sind allem Anschein nach nicht diese Unterschiede, sondern geringfügige Abweichungen bei den Analysen (auch wohl aschenhaltiger Substanzen) für die Entscheidung, ob ein

Körper zu den Ulmin- oder Huminsubstanzen zu stellen, maassgebend gewesen. Die Formel dieser Körper scheint meist aus der des Zuckers durch Abzug von Wasser ableitbar. Kr.

Berechnungen für Mulder's Humin- und Ulminkörper aus Zucker.

24 C	145	64,16	24 C	145	66,82	24 C	145	69,71
9 H	9	3,98	8 H	8	3,69	7 H	7	3,36
9 O	72	31,86	8 O	64	29,49	7 O	56	26,93
$C^{24}H^9O^9$	226	100,00	$C^{24}H^8O^8$	217	100,00	$C^{24}H^7O^7$	208	100,00

C = 6,04, wie auch in Mulder's Analysen dieser Körper.

1. Erhitzt man 12 Th. Zucker mit 40 Th. Wasser und 1 Th. Salzsäure genügend lange auf 80°, so werden braune Flocken erhalten, die man sammelt, wäscht und bei 165° trocknet. Sie halten:

65,3 C, 4,3 H, 30,4 O und sind nach Mulder ein Gemenge von Ulmin und Ulminsäure. — Theilweis löslich in Ammoniak.

1a. Digeriren mit conc. Salzsäure macht 1 unlöslich in Ammoniak, nach Mulder indem die Ulminsäure in Ulmin verwandelt wird. Der Körper hält jetzt bei 140°:

65,11 C, 4,32 H, 30,57 O, nach Mulder $C^{40}H^{16}O^{14}$.

2. Man kocht 10 Th. Zucker mit 30 Th. Wasser und 1 Th. Vitriolöl und trocknet bei 165°. Hält:

64,72 C, 4,50 H, 30,78 O, nach Mulder nicht ganz trocknes Gemenge von Ulmin und Ulminsäure. — Theilweis löslich in Ammoniak und in Kalilauge.

2a. Der in Kalilauge lösliche Theil von 2, mit Schwefelsäure gefällt, getrocknet, zerrieben und zur Entfernung von Kali mit verdünnter Salzsäure digerirt, ist Ulminsäure, bei 195° haltend:

68,95 C, 4,23 H, 26,82 O = $C^{40}H^{14}O^{12}$.

2b. Der in wässrigem Ammoniak lösliche Theil von 2, mit Salzsäure und Wasser gewaschen ist Ulmin.

Bei 140°, wobei aus der lufttrockenen Substanz 9,2 Proc. Wasser entwichen:

65,45 C, 4,47 H, 30,08 O = $C^{40}H^{16}O^{14}$.

3. Man kocht 4 Th. Zucker mit 1 Th. conc. Salzsäure und 10 Th. Wasser (anscheinend bei Luftzutritt), wäscht und trocknet bei 165°:

65,36 C, 4,38 H, 30,26 O, nach Mulder Gemenge von Ulmin und Huminsäure. — Meist in Ammoniak unlöslich.

3a. Der in Ammoniak unlösliche Theil von 3 nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure und Trocknen bei 160°, wobei essigsäurehaltiges Wasser entwich:

66,71 C, 4,40 H, 28,89 O = $C^{40}H^{14}O^{12} + 1\frac{1}{2}HO$, Ulmin nach Mulder.

4. 10 Th. Zucker, 20 Th. Wasser und 2 Th. Vitriolöl werden gekocht. Ein Theil der Substanz ist unlöslich in Kalilauge, schwarz und hält bei 140°:

64,67 C, 4,32 H und 31,01 O = Humin $C^{40}H^{15}O^{15}$;

ein 2. Th. löst sich in Kalilauge und wird durch Säuren als braunschwarze Gallerte gefällt, bei 140°:

63,25 C, 4,61 H, 32,14 O, bis
64,01 C, 4,38 H, 31,61 O = $C^{40}H^{17}O^{15}$;

Aus der Gallerte nimmt Ammoniak einen Theil auf, der röthliche unlösliche Rückstand hält bei 140°:

65,66 C, 4,26 H, 30,08 O = $C^{40}H^{16}O^{14}$.

Aus diesen Substanzen werden Salze und Doppelsalze erhalten.

Ammoniaksalze. — Durch Behandeln von 2 mit Ammoniakwasser, Verdunsten des Filtrats und Trocknen bei 140° wird *ulminsaures* Ammoniak:

64,84 C, 3,97 N, 5,06 H, 26,13 O = $C^{40}H^{14}O^{12},NH^4O$;

in gleicher Weise aus 3 *huminsaures* Ammoniak erhalten:

64,94 C, 4,53 H = $C^{40}H^{12}O^{12},NH^4O$.

Kalisalz. — Durch Auflösen von Ulminsäure in Kalilauge, Verdunsten der neutralen Lösung und Trocknen bei 140°. Hält 12,31 Proc. KO = $C^{40}H^{14}O^{12}$,KO.

Barytsalz. — Aus dem vorstehenden Kalisalz nach dem Neutralisiren mit Essigsäure durch salzsauren Baryt gefällt. Lässt sich nicht auswaschen.
Bei 140°: 13,59 BaO = $3C^{40}H^{14}O^{12}$,2BaO.

Kupferoxydsalz. — Wie das Barytsalz mit Kupfervitriol bereitet.
Bei 140°: 10,20 Proc. CuO = $C^{40}H^{14}O^{12}$,CuO.

Bleisalz. — Wie das Barytsalz mit Bleizucker bereitet.
Bei 140°: 31,02 PbO = $3C^{40}H^{14}O^{12}$,4PbO.

Bleioxyd-Ammoniaksalz. — Aus dem ulminsauren Ammoniak fällt Bleizucker ammoniakhaltigen Niederschlag, bei 140° mit:

55,03 C, 3,74 H, 17,76 PbO.

Silbersalz. — Aus dem huminsauren Ammoniak fällt Silbersalpeter ammoniakfreien Niederschlag, der nach dem Trocknen bei 100° bei 140° 6,83 Proc. Wasser verliert.
Bei 100°: 49,05 C, 3,23 H, 24,58 O, 23,14 AgO = $C^{40}H^{15}O^{16}$,AgO.

Silberoxyd-Ammoniaksalz. — Wird aus dem in Ammoniak löslichen Theil von 1 oder von 2 durch Silbersalpeter gefällt. Dunkelbraun, ammoniakhaltig, bei 140°:

57,09 C, 3,61 H, 1,59 N, 23,19 O, 14,52 AgO
57,89 C, 3,90 H, 13,59 AgO,

nach MULDER ulminsaures Salz = $2C^{40}H^{14}O^{12}$,NH^4O,AgO.

Zersetzungsproducte der Huminkörper aus Zucker. — a. *Durch Chlor.* — Aus Ulmin, Ulminsäure, Humin und Huminsäure wird bei Gegenwart von Wasser durch anhaltendes Behandeln mit Chlor ein und dieselbe Substanz, MULDER's *Chlorhuminsäure* erhalten. Sie bildet sich rasch, wenn man alkalische Ulminsäure, langsamer, wenn man in Wasser vertheilte Huminsäure und erst nach 20 bis 40 Stunden, wenn man Humin anwendet. — Geruchlose, blassrothe oder ziegelrothe Gallerte, zum orangegelben Pulver zerreiblich. Hält a bei 120°, b bei 155°:

a. 50,53 C, 3,30 H, 35,96 O, 9,87 Cl = $C^{32}ClH^{12}O^{17}$; oder auch
b. 53,41 C, 3,49 H, 32,36 O, 10,74 Cl = $C^{32}ClH^{12}O^{16}$,

erstere Säure aus ulminsaurem Kali, letztere aus huminsaurem Ammoniak bereitet.

Die Säure löst sich beim Auswaschen in Wasser. Sie löst sich leicht in Ammoniakwasser und Kalilauge, auch in Weingeist, nicht in Aether. — Ihr Barytsalz, durch doppelte Zersetzung erhalten, wenig gewaschen und bei 118° getrocknet hält:

43,09 C, 3,04 H, 29,98 O, 8,64 Cl, 15,25 BaO = $C^{32}ClH^{12}O^{17}$,BaO. MULDER.

b. *Durch Salpetersäure.* — Humin- und Ulminsubstanzen erhitzen sich beim Uebergiessen mit conc. Salpetersäure, röthen sich und entwickeln viel Ameisensäure; verdünnt man die Salpetersäure mit mehr als ihrem Gewicht Wasser und erhitzt, so tritt rothe Färbung, dann Lösung ein, endlich werden Ameisensäure und Oxalsäure erzeugt.

Die durch concentrirte Salpetersäure entstehende rothe Substanz hält:

53,71 C, 3,44 H, 5,02 N und 37,83 O,

die durch verdünntere Säure gebildete ist MULDER's *Huminsalpetersäure*, später als einerlei mit quellsatzsaurem Ammoniak betrachtet. Durch einiges Waschen, da sie bei längerem Waschen sich löst, Auspressen und Trocknen (wobei saures Wasser entweicht) wird sie als rostfarbenes Pulver erhalten. Sie löst sich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether; in Vitriolöl, auch in wässrigem Ammoniak, Kali und Natron mit blutrother Farbe, bei der Einwirkung des Kali's zugleich Ammoniak entwickelnd. Ihre Metallsalze sind braune Gallerten.

Säure bei 120°: 55,43 C, 2,98 N, 3,49 H, 38,10 O = $C^{40}NH^{15}O^{20}$; *Ammoniaksalz*, durch Lösen der Säure in Ammoniak und Verdunsten, bei 120°: 51,67 C, 4,33 H = $C^{40}NH^{16}O^{24}$,$2NH^4O$; *Silbersalz* bei 115° = 30,31 Proc. AgO; *Bleisalz*, aus dem Kalisalz durch Bleizucker gefällt, bei 110° = 28,97 C, 1,80 N, 1,88 H, 22,67 O, 44,68 PbO = $C^{40}NH^{15}O^{20}$,4PbO. MULDER.

c. *Durch Vitriolöl.* — Mengt man Ulmin oder Ulminsäure mit Vitriolöl und verdünnt den schwarzen Teig nach einigen Stunden mit viel Wasser, so wird ein schwarzes hartes Pulver erhalten, theilweis löslich in Ammoniak. Es hält bei 155°:

64,35 C, 4,17 H, 31,48 O = $C^{40}H^{15}O^{15}$, Mulder, = $C^{24}H^{9}O^{9}$. Kr.

d. *Durch Kalilauge.* — α. Die blutrothe Lösung von Humin und Huminsäure in sehr conc. Kalilauge in der Silberschale bis zum anfangenden Schmelzen erhitzt, scheidet, wenn sie nach dem Erkalten mit Schwefelsäure gefällt wird, schwarzen Niederschlag aus, welchen Chlor nicht und Salpetersäure nur schwierig zur rothen Lösung zersetzt. Er hält bei 145°:

70,83 C, 4,62 H, 24,55 O = $C^{24}H^{12}O^{9}$, Mulder.

β. Erhitzt man länger, bis zur beginnenden Wasserstoffentwicklung und Kohlensäurebildung, so wird fast alles Gelöste als schwarze Masse ausgeschieden, welche nach dem Waschen und Trocknen bei 140° hält:

77,70 C, 4,07 H, 18,23 O = $C^{24}H^{10}O^{6}$, Mulder.

γ. Wird endlich das Schmelzen fortgesetzt, so lange sich das Alkali noch aufbläht und bis anfangendes Verglimmen mit brenzlichem Geruch bemerkbar wird, so hält das schwarze unlösliche Pulver bei 150°:

86,84 C, 3,18 H, 9,98 O = $C^{24}H^{7}O^{5}$, Mulder.

C. *Durch Einwirkung von Kali auf Holzfaser entstehende.*

Peligot's *Ulminsäure.*

Braconnot erhitzt Sägespäne, Papier oder Leinwand mit gleichviel Kalihydrat und wenig Wasser im Silbertiegel, bis die Masse weich wird und sich die Späne unter Aufschäumen lösen, erkältet, verdünnt und fällt das Filtrat mit Schwefelsäure. Die braunen Flocken halten noch gegen 4 Proc. Asche. Sie lösen sich in Ammoniak und in Weingeist.

Erhitzt man möglichst gereinigte Holzfaser mit ihrem halben Gewicht Kalihydrat und wenig Wasser unter beständigem Umrühren bis zum Erweichen der Masse und nicht bis zur vollständigen Lösung der Faser, so fällen Säuren aus dem Filtrat einen gelben Niederschlag, der in kochendem Wasser schmilzt und bei 100° 64,57 bis 66,3 C, 6,2 bis 6,3 Proc. H hält. Peligot.

Statt dieses Körpers wird bei längerem und stärkerem Erhitzen mit mehr Kalihydrat ein schwarzer Niederschlag, Peligot's Ulminsäure erhalten. Sie hält bei 120° im Mittel:

70,7 Proc. C, 6,1 H, 23,2 O = $C^{27}H^{14}O^{6}$, Peligot,
(vielleicht = $C^{24}H^{12}O^{6}$ = 70,59 C, 5,88 H. Kr.)

Das Kalisalz, aus Kalihydrat und überschüssiger Ulminsäure bereitet, hält nach dem Verdunsten im Vacuum und Trocknen bei 120° 16,8 Proc. KO. — Das Silbersalz, aus dem Ammoniaksalz durch Silbersalpeter gefällt, hält 31,4 Proc. Silber. Peligot.

D. *Quellsäure.*

Berzelius. *Pogg.* 29, 3 und 238; *Lehrbuch 3. Aufl.* 8, 393.

Humusquellsäure. Krensäure.

Vorkommen. In vielen Quellen, besonders reichlich in der Porlaquelle in Oerebro Län (Schweden) und in deren Ocher. — Im Ocher auf den Aeckern von Lisma, in einem Sumpferze von Smaland, in einer weissen mehligen Erde, meist aus Kieselerde bestehend, von Degernä.

Ueber das Vorkommen im faulen Holz s. unten.

Darstellung. Aus dem Ocher der Porlaquelle. Man kocht den feingeriebenen Ocher mit Kalilauge, bis er das flockige Ansehen von gefälltem Eisen-

oxyd angenommen hat, filtrirt, wäscht, übersättigt das Filtrat mit so viel Essigsäure, dass beim nachherigen Zusatz von essigsaurem Kupferoxyd ein brauner (nicht grüner) Niederschlag entsteht, und fällt durch essigsaures Kupferoxyd die Quellsatzsäure. Durch Neutralisiren des Filtrats mit kohlensaurem Ammoniak und Erwärmen auf 50°, bis die überstehende Lösung rein blau erscheint, wird quellsaures Kupferoxyd gefällt, welches man wäscht und unter Wasser mit Hydrothion zerlegt. Erst nach 24-stündigem Stehen in verstopfter Flasche kann das Schwefelkupfer abfiltrirt werden, worauf man das blassgelbe Filtrat im Vacuum verdampft. Es bleibt eine dunkelgelbe, rissige Masse, welche ausser Quellsäure noch ihre Verbindungen mit Kalk, Magnesia und Manganoxydul hält, daher man sie mit absolutem Weingeist behandelt, welcher ausser Quellsäure nur etwas quellsaure Magnesia auflöst. Man verdunstet die weingeistige Lösung rasch im Vacuum, löst den gelbbraunen Rückstand in Wasser, versetzt mit kleinen Mengen Bleizucker, so lange noch braunes quellsatzsaures Bleioxyd erzeugt wird und bis der beim Eintropfen entstehende Niederschlag sich entweder wieder löst oder nur noch graugelb erscheint, filtrirt und fällt das Filtrat mit Bleiessig. Der hierdurch erzeugte Niederschlag wird gut gewaschen und mit Hydrothion zerlegt, worauf man das Filtrat im Vacuum verdunstet.

Eigenschaften. Hellgelbe durchsichtige, bei weiterem Austrocknen gelbe und undurchsichtige amorphe Masse. Schmeckt stechend und deutlich sauer, in concentrirter Lösung zusammenziehend, in verdünnterer geschmacklos. Röthet Lackmus.

Zersetzungen. Die *wässrige* und mehr noch die *weingeistige* Lösung verdunkelt sich an der Luft und lässt einen bräunlichen Rückstand. — Bei der trocknen Destillation erweicht die Säure, schwillt auf, raucht, liefert ein gelbes saures ammoniakhaltiges Destillat, dickes gelbbraunes Oel und lässt Kohle. — Entwickelt beim Erhitzen mit *Salpetersäure* etwas Stickoxydgas, beim Verdunsten bleibt eine gelbliche Masse, die sich gegen Alkalien und essigsaures Kupferoxyd noch wie Quellsäure verhält. — Die an *Alkalien* gebundene Säure verändert sich an der Luft gleich der Gallussäure, wird braun und geht in Quellsatzsäure über.

Die Säure löst sich nach allen Verhältnissen in *Wasser*. Ihre concentrirte Lösung ist zähe wie Syrup. — Sie löst sich in kalter *Salpetersäure* unverändert.

Die quellsauren *Salze* sind amorph. Die Säure treibt aus essigsauren Salzen die Essigsäure aus. — Die quellsauren Alkalien sind an der Luft leicht veränderlich, sie gleichen in conc. wässriger Lösung vegetabilischen Extracten. Die Salze der alkalischen Erden sind weniger leicht löslich, die der Metallsalze meist schwerlösliche Niederschläge, die sich beim Auswaschen mehr oder weniger lösen. — Die Säure bildet neutrale und saure Salze.

Ammoniaksalz. — Wird beim Abdampfen sauer und lässt eine braune extractartige Masse, die noch viel Ammoniak hält.

Kalisalz. — Man tropft die in absolutem Weingeist gelöste Säure in ebenso gelöstes essigsaures Kali. — Fast weisser Niederschlag, nach dem Trocknen gelb hornartig. Neutral. Löst sich in Weingeist von 0,86 spec. Gew.

Das *Natronsalz* verhält sich wie das Kalisalz, das *Barytsalz* wie das Kalksalz.

Kalksalz. — *Neutrales.* — Blassgelbe Flocken, durch Fällen von salzsaurem Kalk mit quellsaurem Kali zu erhalten, wenn letzteres vorwaltet. Löst sich in mehr Wasser und bleibt beim Verdunsten als gelber durchsichtiger Firniss, der oft im Innern weiss und erdig ist. — Bildet mit überschüssiger Quellsäure ein in Weingeist unlösliches saures Salz, mit Kalkwasser blassgelbe Flocken eines basischen Salzes. — Neutralisirt man Quellsäure möglichst mit Kalkhydrat, verdunstet im Vacuum, kocht den gelben durchsichtigen Rückstand einige Male mit Weingeist aus und trocknet bei 100°, so bleibt ein Kalksalz, welches 20,59 Proc. Kalk hält.

Das *Magnesiasalz* ist leicht in Wasser, das saure Salz etwas in absolutem Weingeist löslich.

Thonerdesalz. — Aus wässriger Quellsäure und feuchtem Thonerdehydrat entsteht eine gelbe unlösliche, bei mehr Säure eine lösliche Verbindung, letztere nicht fällbar durch Ammoniak und auch nach dem Verdunsten damit völlig in Wasser löslich.

Kieselsäure, aus einer Flüssigkeit gefällt, welche Quellsäure hält, nimmt von der Säure auf, durch Kali nur zum Theil zu entziehen.

Bleisalze. — Bleiessig fällt aus quellsauren Alkalien ein gelbweisses basisches Salz. — Der in wässriger Quellsäure durch Bleizucker erzeugte Niederschlag löst sich anfangs wieder; setzt man so lange Bleizucker zu, als wegen Gehalt an Quellsatzsäure noch ein brauner oder dunkelgelber Niederschlag erfolgt, filtrirt, tropft das Filtrat in Bleizucker, wäscht den Niederschlag mit Weingeist und trocknet ihn im Vacuum, dann bei 100°, so wird ein neutrales Salz mit 51,2 Proc. Bleioxyd erhalten.

Eisenoxydulsalz. — Die wässrige Säure löst Eisen bis zur Bildung eines löslichen sauren Salzes, welches sich an der Luft oxydirt.

Quellsaures Eisenoxyd. — Wässrige Quellsäure erzeugt in säurefreien Eisenoxydsalzen dunkle Streifen, die bald verschwinden, worauf dann ein blassrothgrauer, fast weisser Niederschlag entsteht. Derselbe ist nach dem Trocknen erdig, schmutzig-weiss. Er löst sich völlig in Ammoniak und bleibt beim Verdunsten als rothgelber Rückstand, aus dem Wasser neutrales Doppelsalz löst, ein basisches Salz zurücklassend. — Wird von ätzenden und kohlensauren Alkalien zersetzt, ohne gelöst zu werden.

Kupferoxydsalz. — Quellsäure fällt essigsaures Kupferoxyd erst bei 50° vollständig, ihre alkalischen Salze fällen auch Kupfervitriol. Der Niederschlag ist beim Entstehen schmutigweiss, aber wird bald grünlichgrau. Löst sich wenig in Wasser, leicht in Essigsäure und Quellsäure, die essigsaure Lösung lässt beim Abdampfen rothen (oxydulhaltigen) Rückstand.

Das *Quecksilberoxydulsalz* ist unlöslich, das *Oxydsalz* löslich.

Silbersalz. — Quellsäure trübt salpetersaures Silberoxyd anfangs kaum und erzeugt nach einiger Zeit weissgrauen Niederschlag, der allmählich dunkelpurpurfarben wird. Er löst sich ohne Farbe in Salpetersäure, mit blassgelber Farbe in Ammoniak. — Wenig salpetersaures Silberoxyd lässt quellsaures Alkali klar, wegen Bildung eines Doppelsalzes, mehr Silbersalz fällt quellsaures Silberoxyd.

Die Säure löst sich in absolutem *Weingeist* nach allen Verhältnissen. Hält sie quellsaure Salze, so wird sie undurchsichtig, bevor der Weingeist die Säure auszieht.

E. *Quellsatzsäure.*

Berzelius. *Pogg.* 29, 3 und 238.

Apokrensäure.

Findet sich im Wasser der Porlaquelle und anderem Wasser, durch Einwirkung von Luft aus der Quellsäure entstehend.

Darstellung. Man wäscht das bei Darstellung von Quellsäure (VII, 1861) erhaltene quellsatzsaure Kupferoxyd einige Male mit kaltem Wasser, (welches jedoch gelb abläuft, da der Niederschlag sich in reinem Wasser leichter als in salzhaltigem löst), zerlegt es unter Wasser mit Hydrothion, lässt das Schwefelkupfer absitzen, filtrirt, verdunstet die dunkelbraune Flüssigkeit und zieht den Rückstand mit absolutem Weingeist aus, wobei Salze zurückbleiben und je nach der Menge des angewandten Weingeists 2 verschiedene Modificationen der Quellsatzsäure in Lösung gehen. Auch aus dem Schwefelkupfer wird von der Säure erhalten.

a. Wenig Weingeist entzieht obigem Rückstande eine nach dem Trocknen schwarzbraune rissige, zum dunkelrothen Pulver zerreibliche Quellsatzsäure, welche Lackmus röthet, zusammenziehend schmeckt, sich mit brauner Farbe in Wasser löst und durch Säuren und Salmiak theilweis in Flocken gefällt wird.

b. Der hierbei ungelöst bleibende Theil mit mehr Weingeist erwärmt, löst sich allmählich mit brauner Farbe und bleibt beim Verdunsten von ähnlichem Aussehen wie a zurück. Er röthet Lackmus, schmeckt schwächer als a, wird in Wasser heller und weich, ohne sich viel zu lösen.

c. Eine ebenfalls in Wasser schwer lösliche Quellsatzsäure wird dem Schwefelkupfer durch wässriges essigsaures Kali entzogen, durch Verdunsten der Lösung als quellsatzsaures Kali erhalten und von beigemengtem essigsauren Salz durch Weingeist von 0,86 spec. Gew. befreit. Aus der Lösung des Kalisalzes fällt Salzsäure die Säure, obgleich nicht vollständig.

Die nach a und die nach b und c erhaltenen Säuren unterscheiden sich noch durch folgendes Verhalten. Werden sie aus ihren Lösungen durch Salzsäure ausgefällt, wieder in Kalilauge gelöst und mit frisch gefälltem Thonerdehydrat versetzt, so färbt sich dieses dunkelbraun und scheidet b und c vollständig aus, während bei a quellsaures Salz gelöst bleibt, durch essigsaures Kupferoxyd zu fällen. Diese Quellsäure war nach Berzelius nicht beigemengt, sondern bildet in Verbindung mit einem 2. Körper die Quellsatzsäure a.

Quellsatzsäure löst sich in kalter *Salpetersäure* von 1,25 spec. Gew., die Lösung entfärbt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von wenig Stickoxydgas und lässt beim Verdunsten eine saure blassgelbe Masse, welche sich wie Quellsäure verhält.

Sie treibt aus essigsauren Salzen die Essigsäure aus und bildet *quellsatzsaure Salze.* Diese sind amorph, schwarzbraun, meist schwieriger als die quellsauren in Wasser löslich. Die löslichen werden durch Säuren, mit Ausnahme der Essigsäure, gefällt.

Ammoniaksalz. — Löst man 100 Th. bei 100° getrockneter Säure in wässrigem Ammoniak und verdunstet, so bleiben 113,22 Th. bei 100° getrocknetes Ammoniaksalz von saurer Reaction und löslich in Wasser. Dieses wird im Luftstrom bei 100° unter Ammoniakverlust theilweis unlöslich in Wasser.

Kalisalz. — Die Lösung der Säure in essigsaurem Kali lässt beim Verdunsten Essigsäure entweichen und einen neutralen Rückstand zurück, dem Weingeist das essigsaure Kali entzieht. — Schwarze rissige leicht zerreibliche Masse, in Wasser mit brauner Farbe löslich, durch Weingeist vollständig fällbar.

Das *Natronsalz* gleicht dem Kalisalz. — *Baryt-* und *Kalksalz* sind schwarzbraune Niederschläge, die sich beim Waschen mit Wasser allmählich lösen. Die basischen Salze sind ganz unlöslich.

Thonerdesalz. — Wenig feuchtes Thonerdehydrat löst sich in wässriger Quellsatzsäure, mehr Hydrat fällt sie aus der wässrigen oder alkalischen Lösung als schwarzbraunen Niederschlag, welcher, wenn aus alkalischer Lösung erhalten, beim Glühen Kali und Thonerde lässt und sich nicht in Ammoniak löst.

Das *quellsatzsaure Bleioxyd* hält bei 100° 45,25 Proc. Bleioxyd.

Eisenoxydulsalz. — Das neutrale Salz ist in Wasser löslich; es wird an der Luft zu basischem Oxydsalz. — Das basische Salz, aus dem mit etwas Ammoniak versetzten Kalisalz durch Eisenoxydulsalze gefällt, ist ein schwarzer Niederschlag, der an der Luft braun wird, wie der Ocher der Porlaquelle.

Eisenoxydsalz. — Die Säure und ihr Kalisalz fällen aus schwefelsaurem Eisenoxyd schwarze Flocken, welche sich in Ammoniak mit schwarzer Farbe lösen. Beim Verdunsten der Lösung bleibt ein schwarzes Extract, aus dem Wasser neutrales Doppelsalz aufnimmt, während ein basisches Oxydsalz unge-

löst bleibt. — Das Salz löst sich beim Uebergiessen mit Kalilauge und scheidet dann basisches Oxydsalz aus, während quellsatzsaures Kali mit etwas Eisenoxyd gelöst bleiben, letzteres nur durch Hydrothion zu entfernen.

Kupferoxydsalz. — Mit Essigsäure versetztes essigsaures Kupferoxyd fällt aus wässriger Quellsatzsäure saures Salz als braunen, schleimigen Niederschlag, mit dunkelgelber Farbe etwas in Wasser löslich. Aus dieser Lösung fällt wenig Alkali das neutrale Salz.

Quellsatzsäure fällt *Leimlösungen* auch bei Zusatz von Salzsäure nicht.

Analysen von Quellsäure und Quellsatzsäure unbekannten Ursprungs. Von Hermann (*J. pr. Chem.* 12, 284).

	Quellsäure.	Quellsatzsäure.
C	39,49	61,40
N	7,50	15,00
H	7,69	4,80
O	45,32	18,80
	100,00	100,00

Hermann's Stickstoffbestimmungen scheinen sämmtlich falsch zu sein. Kr.

F. *Aus Torf, faulem Holz, Dammerde geschiedene.*

Aus Torf. Sprengel's *Humussäure.*

Man entzieht gepulvertem Torf durch Salzsäure die Salz*basen*, digerirt den Rückstand einige Tage in einem verstopften Gefässe mit wässrigem Ammoniak, verdünnt, filtrirt, fällt das Filtrat mit Salzsäure und lässt einige Tage stehen, damit die Salzsäure der gefällten Humussäure die Salzbasen möglichst entziehe. Man wäscht den Niederschlag, löst ihn in wässrigem kohlensauren Natron, filtrirt, wobei Eisenoxyd und Thonerde zurückbleiben, fällt mit überschüssiger Salzsäure, decanthirt nach 24 Stunden und wäscht nacheinander mit kaltem und heissem Wasser, welches sich in dem Verhältniss, als die Salzsäure entfernt wird, stärker färbt. Sprengel.

Glänzende schwarze gagatähnliche Masse, in unregelmässige Stücke von muschligem Bruch zerfallend; sehr hygroskopisch, schmeckt im feuchten Zustande sauer und zusammenziehend. Röthet Lackmus, Sprengel, nach Berzelius und Einhof wegen anhängender Säure.

Liefert bei der *trocknen Destillation* Gase, Essigsäure, brenzliches Oel und lässt glänzende harte Kohle. — *Verbrennt* mit Flamme. — *Chlor* entfärbt das Wasser, in dem Humussäure vertheilt ist, ein weisses Harz fällend. — *Salpetersäure* erzeugt künstlichen Gerbstoff, *Vitriolöl* verkohlt beim Erhitzen. — Verschluckt im feuchten Zustande Sauerstoffgas.

Frisch gefällte Humussäure löst sich etwas in kaltem und reichlicher in heissem *Wasser*; beim Gefrieren scheidet sich das Gelöste ab, auch völliges Austrocknen macht die Humussäure in Wasser unlöslich. — Die braune Lösung in kaltem *Vitriolöl* wird durch Wasser gefällt.

Mit Salzbasen werden die *humussäuren Salze* erhalten. Die Säure treibt aus kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus, sie fällt aus Erd- und Metallsalzen die Basis als saures Salz, durch doppelte Zersetzung der humussauren Alkalien mit Metallsalzen werden theils neutrale, theils basische Verbindungen erhalten. Die unlöslichen Salze sind in frisch gefälltem Zustande braune oder schwarze schlüpfrige Massen, die beim Trocknen sehr zusammenschrumpfen und in schwarze glänzende Stücke zerfallen. Auch die in Wasser unlöslichen Salze lösen sich meist in wässrigen Alkalien, besonders in Ammoniak, zum Theil auch in wässrigen kohlensauren Alkalien, welche indess andere Salze zersetzen. S. das Einzelne über die Salze a. a. O.

Humussäure löst sich in heisser *Essigsäure*, in *Weingeist* vor dem Trocknen, nachher nicht mehr. SPRENGEL.

Aus Torf, faulem Holz, Dammerde. MULDER. *J. pr. Chem.* 21, 321.

a. *Aus Torf.* — Wäscht man Torf mit Wasser und Weingeist, um lösliche Stoffe und Harze zu beseitigen und kocht den Rückstand mit kohlensaurem Natron, so wird eine dunkle Lösung erhalten, aus welcher Säuren braune oder schwarze Gallerte fällen, doch bleibt auch die Flüssigkeit dunkel gefärbt. Die Gallerte löst sich beim Waschen, wenn das Wasser anfängt säurefrei zu werden. So wird aus schwarzem Torf des Harlemer Meers Huminsäure, aus leichtem braunen friesländischen Torf Ulminsäure erhalten.

Die *Huminsäure* hält 7,5 Proc. Asche, auch Ammoniak, welches nicht völlig zu entfernen ist, aber bei 140° theilweis entweicht. Bei 140° hält sie in 100 Th.:

60,13 C, 4,74 H, 3,61 N und 31,52 O;

nach MULDER = $C^{40}H^{12}O^{12},NH^3 + 4HO$.

Die *Ulminsäure* hält 1,4 Proc. Asche, aber ist ammoniakfrei. Ihr Ammoniaksalz wird durch Lösen in Ammoniak, Verdunsten und Trocknen bei 140° erhalten.

Säure bei 140°: 62,02 C, 4,65 H, 33,33 O = $C^{40}H^{16}O^{16}$. Ammoniaksalz bei 140°: 61,20 C, 4,91 H = $C^{40}H^{14}O^{12},NH^3 + 3HO$.

b. *Aus faulem Holz von Salix alba.* — Wie a zu erhalten. Ammoniakhaltig, hält auch 1,9 Proc. Asche. Bei 140°: 59,09 C, 4,97 H, 2,80 N, 33,18 O = huminsaures Ammoniak, $C^{40}H^{12}O^{12},NH^3 + 5HO$. MULDER. Durch nochmaliges Lösen in Kalilauge und Fällen mit Schwefelsäure wird ein Niederschlag erhalten, bei 140° mit 62,50 Proc. C, 4,88 H, ebenfalls noch ammoniakhaltig.

c. *Aus Dammerde.* — Durch Waschen der Erde mit kochendem Wasser, Auskochen mit kohlensaurem Natron, Fällen mit Salzsäure, Waschen der Gallerte mit Wasser, Trocknen und Auskochen mit Weingeist, um Quellsäure und Quellsatzsäure zu beseitigen. Die so erhaltenen Gallerten halten noch Ammoniak und wechselnde, bis zu 27 Proc. steigende Mengen Asche. Sie sind nach MULDER meist als Huminsäure = $C^{40}H^{12}O^{12}$ mit Ammoniak und Wasser zu betrachten.

Humussubstanzen aus Dammerde.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
C	57,45	61,90	57,54	60,04	56,91	58,44	59,09	57,87	55,18	60,94
N	3,25			3,31	6,11		3,63	3,52	2,35	
H	4,52	4,65	4,71	4,66	5,31	5,27	5,12	4,98	5,00	4,85
O	34,90			31,99	31,67		32,16	33,53	37,47	
	100,00			100,00	100,00		100,00	100,00	100,00	

2 wurde aus 1 durch Auflösen in Kalilauge und Fällen mit Säuren, 4 aus 3 durch Digeriren mit Salzsäure, Auskochen mit Weingeist und Sammeln des unlöslichen Theils erhalten. 5 und 6 sind dieselbe Substanz, doch 5 bei 140°, 6 bei 195° getrocknet. Aus 9 zog kochendes Wasser viel aus und liess 10 zurück.

MULDER's *Quellsatzsäure* und *Quellsäure* werden aus Ackererden erhalten und sind nach HERMANN einerlei mit seiner Humusquellsäure und Torfquellsäure, erstere ist als Ammoniaksalz nach MULDER selbst einerlei mit Huminsalpetersäure, auch mit STAS' Phloretinsäure (VII, 955). — Man kocht Ackererde nacheinander mit Wasser und kohlensaurem Natron, fällt letztere Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt das niederfallende Humin ab und versetzt das Filtrat nacheinander mit Kalilauge, mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction, endlich mit essigsaurem Kupferoxyd, welches die Quellsatzsäure fällt.

Aus dem Filtrat wird durch Neutralisiren mit kohlensaurem Ammoniak auch die Quellsäure in Verbindung mit Kupferoxyd niedergeschlagen, welche man durch Lösen in Essigsäure und Fällen mit Weingeist reinigt.

Das quellsatzsaure Kupferoxyd hält Ammoniak, daher MULDER es als Doppelsalz betrachtet, welchem die Säure $C^{48}H^{12}O^{24}$ = Quellsatzsäure zu Grunde liegt. Bei 140° hielt es 42,8 bis 47,1 CuO, in der organischen Substanz:

51,39 C, 3,91 H, 3,73 N und 40,97 O;

mit Hydrothion wurde Quellsatzsäure erhalten.

Das quellsaure Kupferoxyd hält phosphorsaures Kupferoxyd und meist auch Ammoniak beigemengt. Durch wiederholtes Lösen in Essigsäure und Fällen mit Weingeist gereinigt, wurde es ein Mal fast stickstofffrei und mit 60,17 Proc. CuO erhalten. 100 Th. des organischen Antheils hielten:

$$46{,}87\ C,\ 4{,}97\ H,\ 48{,}16\ O = C^{24}H^{12}O^{16} + 3HO.$$

MULDER (*J. pr. Chem.* 32, 321).

Humussäuren der russischen Schwarzerde (Tschornosem). HERMANN (*J. pr. Chem.* 12, 277).

a. Aus der mit kohlensaurem Natron erhaltenen Lösung fällt Schwefelsäure a in braunen Flocken.

b. Zieht man nie bebaute Schwarzerde mit Salzsäure, dann mit kohlensaurem Natron aus und fällt die Lösung mit Salzsäure, so wird b, bei gleicher Behandlung vieljährig cultivirter Erde c erhalten.

Alle drei Säuren sind in verschiedene Mengen Quellsäure, Quellsatzsäure und Humussäure zerlegbar.

	a.	b.	c.
C	56,73	59,68	60,83
N	13,69	8,02	11,05
H	5,34	4,12	4,31
O	24,24	28,18	23,81
	100,00	100,00	100,00

HERMANN (*J. pr. Chem.* 22, 65; 23, 375; 25, 189; 27, 165; 34, 156) unterscheidet 11 verschiedene Humussubstanzen, die er meist für stickstoffhaltig ansieht, auch dann, wenn sie, wie die nach VII, 690 aus Rohrzucker entstehenden aus stickstofffreien Substanzen erhalten wurden, indem Stickstoff aus der Luft absorbirt werde. S. auch VII, 602. Es sind die Folgenden.

I. In Alkalien lösliche, durch Mineralsäuren fällbare Substanzen, unlöslich in essigsaurem Natron. — Humussäuren im engeren Sinne.

1. *Anitrohumussäure.* — Die bei abgehaltener Luft durch Schwefelsäure aus Zucker nach MALAGUTI (VII, 691) entstehende Substanz, MALAGUTI's Ulminsäure.

2. *Zuckerhumussäure.* — Die in gleicher Weise, aber bei Luftzutritt erzeugte Säure. Sie halte 6,88 Proc. Stickstoff, im Kupfersalz 10,8 Proc. CuO.

3. *Holzhumussäure.* — Aus hellbraunem faulen Holz durch Auskochen mit wässrigem kohlensauren Kali, wobei Nitrolin ungelöst bleibe, Humusextract und Holzhumussäure in Lösung gehe. Nur letztere werde durch Salzsäure als braune Gallerte gefällt. Säure bei 100°: 57,23 C, 6,47 N, 5,22 H; Kupfersalz 5,1 CuO.

4. *Metaholzhumussäure.* — Durch Kochen der frischgefällten Holzhumussäure mit Wasser, welche hierbei ihre schleimige Beschaffenheit verliert, pulvrig wird und ihre Sättigungscapacität verändert. Säure bei 100°: 56,94 C, 6,77 N, 5,00 H; Kupfersalz 7,04 CuO.

II. In Alkalien und essigsaurem Natron lösliche, durch Mineralsäuren fällbare Substanzen. — Quellsatzsäuren von HERMANN. BERZELIUS' Quellsatzsäure gehöre hierher, aber sei verschieden von 5 und 6.

5. *Torfsäure.* — Aus russischem Torf durch Kochen mit kohlensaurem Natron, Uebersättigen mit Essigsäure, Fällen mit essigsaurem Kupferoxyd, Auflösen des Niederschlages in Natronlauge, was vollständig gelingt und Fällen mit Salzsäure.. Dieser Niederschlag in conc. essigsaurem Natron gelöst und fast zur Trockne verdunstet, scheidet etwa vorhandene Humussäure aus, während Torfsäure gelöst bleibt, durch essigsaures Kupferoxyd zu fällen und wie oben zu isoliren. — Verschluckt in alkalischer Lösung Sauerstoff. Die Salze der Alkalien sind löslich, dunkelbraun, die übrigen Salze basisch, neutral oder sauer, meist unlöslich, doch löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien, wenn die Base Kalk, Thonerde, Eisenoxyd oder Kupferoxyd. Säure bei 100°: 61,92 C, 7,73 N, 4,31 H; neutrales Kalisalz 14,7 KO, saures Natronsalz 5,27 NaO, Kalksalze 8,5 bis 13,55 CaO, Kupfersalz 9,58 bis 13 CuO.

6. *Tula- und sibirische Ackersäure.* — Aus Ackererde wie 5 zu erhalten. Nur im Stickstoffgehalt, der 4,89 und 15,00 Proc. beträgt von 5 abweichend.

III. In Wasser lösliche Substanzen. Hierher ist Berzelius' Quellsäure zu rechnen.

7. *Humusextract.* — Findet sich in Ackererde, Torf, faulem Holz, auch im Russ, Holztheer und Holzessig. Vergl. VII, 599. — Kocht man faules Holz mit kohlensaurem Natron und übersättigt das Filtrat mit Salpetersäure, so fällt Holzhumussäure nieder, während Humusextract gelöst bleibt. Es wird durch Zusatz von salpetersaurem Bleioxyd und Ammoniak gefällt, durch Auswaschen, Anrühren mit nicht überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, Ausziehen mit Weingeist und Abdampfen als brauner, durchsichtiger Firniss erhalten. Hält bei 100° nach Analyse der Bleiverbindung 56,68 C, 4,56 H, 4,50 N. — Liefert bei der trocknen Destillation brenzliche Flüssigkeit, in welcher unzersetztes Humusextract gelöst ist. — Löst sich leicht in Wasser bis auf einen beim Abdampfen erzeugten unlöslichen Theil; aus der concentrirten, nicht aus der verdünnten Lösung scheiden verschiedene Säuren und Salze das Extract als braunen harzartigen Niederschlag. Die Verbindungen mit Baryt und Kalk sind schwerlöslich, letztere wird durch Kochen von faulem Holz oder Gartenerde mit Kalk erhalten und scheidet sich beim Abdampfen in braunen Häuten aus der Flüssigkeit. Das Extract verhindert die Fällung von Eisenoxyd und anderen Metallsalzen durch Ammoniak, es wird aus seiner wässrigen Lösung nicht durch neutrale Metallsalze, auch nicht durch essigsaures Kupferoxyd-Ammoniak gefällt und unterscheidet sich dadurch von Quellsäure. Der im feuchten Zustande wenig gefärbte, nach dem Trocknen braune Niederschlag, welchen Bleiessig erzeugt, hält 40 Proc. PbO; der durch schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak gefällte hält bei 110° 35,00 CuO, 15,77 HO und 49,23 Humusextract. — Das Extract löst sich leicht in Weingeist.

8. *Humusquellsäure.* — Findet sich in der Schwarzerde. Die Lösung von Holzhumussäure in überschüssigem Alkali verschluckt nach Hermann Sauerstoff und Stickstoff und bildet durch Salpetersäure fällbare Torfsatzsäure, nebst Humusquellsäure, welche durch Ammoniak und Bleiessig aus dem Filtrat geschieden wird. Das Bleisalz bildet gelbliche Flocken, bei 100° mit 76,62 Proc. PbO, nach Abzug desselben 52,01 C, 4,47 H, 6,60 N haltend. Das Kupfersalz ist graugrün, hält bei 100° 50 Proc. CuO, nach Abzug desselben 46,71 C, 5,01 H, 6,11 N.

9. *Torfquellsäure.* — Findet sich im Torf, in der Schwarzerde und im Moskauer Mineralwasser. Wird langsam durch Einwirkung der Luft auf alkalische Torfsatzsäure erzeugt und wie 8 aus der Lösung geschieden. Bildet Bleisalze mit 62,0 bis 82,5 Proc. Bleioxyd, deren organische Substanz in 100 Th. 42,05 C, 5,30 H, 6,25 N hält. Das Kupfersalz hält 58,0 CuO, nach Abzug desselben 33,91 C, 6,34 H, 5,12 N.

10. *Torfoxykrensäure.* — Findet sich mit 8 im Moskauer Mineralwasser. Man verdunstet auf 1/10, säuert das Filtrat mit Essigsäure an und fällt bei 60° mit essigsaurem Kupferoxyd, wo torfoxykrensaures Kupferoxyd niederfällt, durch

Ammoniak fällbare Torfquellsäure im Filtrat bleibt. — Hält im Bleisalz 73,5 Proc. PbO, nach Abzug desselben 60,54 Proc. C, 2,43 H, 11,6 N; im Kupfersalz 60 Proc. CuO und organische Substanz mit 41,21 Proc. C, 4,63 H, 8,28 N in 100 Th.

IV. Weder in Alkalien, noch in Säuren lösliche Substanzen.

11. *Nitrolin.* — Der Hauptbestandtheil des faulen Holzes, welcher beim Auswaschen und Auskochen mit Wasser und kohlensaurem Natron zurückbleibt. Braun, zeigt noch die Holzstructur, wird beim Trocknen hornartig. Hält bei 100° 56,13 Proc. C, 6,32 H, 13,20 N, häufiger nur 4 Proc. N.

G. *Aus Braunkohle. Carbohuminsäure* und *Carboulminsäure* von Herz.

Kocht man Braunkohlenpulver (aus der Kohle des südlichen Baierns, die am Hohenpeissenberg gewonnen wird) zur Entfernung von Harz mit Weingeist, dann anhaltend mit conc. Natronlauge aus und fällt das tiefbraune Filtrat mit Salzsäure, so entstehen dunkelbraune Flocken, aus welchen Weingeist Carboulminsäure aufnimmt, während Carbohuminsäure ungelöst bleibt.

Carboulminsäure hält im Mittel 62,36 Proc. C, 4,77 H, 32,87 O $= C^{40}H^{18}O^{16}$, im Silbersalz 50,79 Proc. AgO.

Carbohuminsäure bei 130 bis 140° = 64,59 C, 5,15 H, 30,26 O, $C^{40}H^{18}O^{14}$, hält im Silbersalz 25,21 Proc. AgO. Herz (*N. Repert.* 10, 496).

H. *Aus Dünger erhaltene.*

Braconnot's *Azulmsäure.* Zieht man verrotteten Stalldünger mit Wasser aus, so bleibt Ulminsäure im Rückstande, aus der wässrigen Lösung fällen Säuren die Azulmsäure. Sie wird auch durch Eindampfen des wässrigen Auszuges zum Syrup, Vermischen mit Weingeist von 32° B., Abgiessen des wenig gefärbten Weingeists und Zerlegen der gefällten schwarzen Masse mit Säuren gewonnen. — Schwarze, spröde Masse von Gagatglanz, die beim Verbrennen gelbbraune Asche, beim Verkohlen stickstoffreiche Kohle lässt. Sie löst sich in Ammoniak und Alkalien, nicht in Weingeist. Braconnot (*N. Ann. Chim. Phys.* 12, 212).

P. Thenard's *Düngersäure, Acide fumique* wird ebenfalls aus der wässrigen Lösung gegohrenen Düngers durch Säuren gefällt, doch reinigt sie Thenard durch Aufkochen des Niederschlages mit der Flüssigkeit, wodurch sie zusammensintert, Auswaschen und 10 Mal wiederholtes Lösen in Ammoniakwasser und Fällen, wobei zuletzt farblose Waschwässer erhalten werden. Sie ist eine amorphe schwarze Masse von glänzendem Bruch, 1/10 Proc. Asche und 60,5 C, 5,1 H, 5,5 N, 28,9 O, auch Schwefel haltend, nach Thenard $= C^{30}NH^{15}O^{11}$. Sie bildet mit Chlor und Salpetersäure Zersetzungsproducte, auch wird sie löslich, wenn ihr Ammoniaksalz, besonders zugleich mit Thon der Luft ausgesetzt wird, oder unter der Einwirkung des Ozon's, wobei Salpetersäure entsteht, oder wenn ihr Kalksalz mit kohlensaurem Kalk, Eisenoxyd und Wasser 14 Tage gekocht wird, wobei das Eisenoxyd, falls die Luft abgeschlossen ist, reducirt, falls die Luft hinzutritt, abwechselnd reducirt und oxydirt wird. Die Säure bildet mit den Alkalien und Ammoniak lösliche, mit den übrigen Basen unlösliche Salze, doch fällt ihr Ammoniaksalz Thonerdesalze erst nach Zusatz von Kochsalz, und phosphorsaure Thonerde auch bei Gegenwart überschüssigen Ammoniaks nicht. Für einerlei mit dieser Düngersäure hält Thenard braune stickstoffhaltige Producte, welche Er durch Erhitzen von Rechtstraubenzucker mit Ammoniak (VII, 751) oder mit salpetersaurem Baryt (VII, 752) oder durch Erhitzen von Holzfaser, Milchzucker und Rohrzucker mit phosphorsaurem Ammoniak erhielt. Thenard.

Verbindungen, 42 At. Kohlenstoff haltend.

Stammkern $C^{42}H^{14}$.

Idryl.

$C^{42}H^{14}$.

C. Bödeker. *Ann. Pharm.* 52, 100; *J. pr. Chem.* 33, 249.

Findet sich im Stupp, einer mit Quecksilberkugeln vermischten schwarzen Masse, welche in Idria bei versuchsweise ausgeführter Destillation von Quecksilbererz *(Idrialinerz)* in Oefen bei Luftabschluss erhalten wurde.

Man kocht Stupp wiederholt mit Weingeist aus, sondert die beim Erkalten sich abscheidenden gelben Blättchen eines vom Idryl verschiedenen Kohlenwasserstoffs, und destillirt aus dem Filtrat den meisten Weingeist ab, wo sich am Boden des Gefässes ein braunschwarzes Oel absondert. Dieses wird wiederholt und so oft mit Essigsäure ausgekocht, als diese noch Idryl aufnimmt und beim Erkalten der goldgelben Lösung in Nadeln absetzt. Man wäscht dasselbe mit Essigsäure und mit Wasser, krystallisirt es aus Weingeist um und entfernt dabei die sich aus der concentrirten Lösung beim Erkalten zuerst absetzenden Blättchen des vom Idryl verschiedenen Kohlenwasserstoffs.

Eigenschaften. Lockere krystallische Nadelmasse, bei langsamem Verdunsten zu Warzen vereinigt. Mit dem Mikroskop werden rhombische Blättchen erkennbar. Fast farblos, mit einem Stich ins Gelbgrüne, nach dem Zerreiben farbloses Pulver. Schmilzt bei 86° zum klaren hellgelben Oel, das bei 79° strahlig-krystallisch erstarrt. Leicht in sehr feinen Blättchen sublimirbar. Riecht schwach, etwas russartig; ohne besonderen Geschmack, aber erregt auf der Zunge schwaches Brennen.

			Bödeker. Mittel.
42 C	252	94,73	94,57
14 H	14	5,27	5,46
$C^{42}H^{14}$	206	100,00	100,03

Isomer oder polymer mit Chrysen (VII, 473).

Färbt sich mit kaltem *Vitriolöl* goldgelb, löst sich bei 100° reichlich zur tief grüngelben Flüssigkeit, nicht fällbar durch Wasser; erst bei stärkerem Erhitzen wird schweflige Säure frei.

Löst sich wenig in kalter *Essigsäure*, *Weingeist*, *Aether* und *Terpenthinöl*, in der Wärme sehr reichlich, so dass die 3 letzten Flüssigkeiten, kochend gesättigt, beim Erkalten erstarren. Sehr wenig Idryl in diesen Flüssigkeiten gelöst, macht sie schön bläulich irisiren, wie eine Lösung von schwefelsaurem Chinin.

Der *bei Darstellung von Idryl erhaltene Kohlenwasserstoff* bildet zarte, erst über 100° schmelzende Blättchen, die sich schon vor dem Schmelzen völlig in farblosen feinen Blättchen sublimiren. Hält 93,65 C, 5,67 H. Löst sich in Vitriolöl erst in der Wärme mit braunrother Farbe, in Essigsäure und Weingeist etwas schwerer als Idryl.

Anhang zu Idryl.

Idrialin.

DUMAS. *Ann. Chim. Phys.* 50, 193; *Ann. Pharm.* 5, 16; *Schw.* 66, 83; *N. Tr.* 26, 1, 212.

SCHRÖTTER. *Baumgärtner's Zeitschr. für Phys.* etc. 3, 245.

LAURENT. *Ann. Chim. Phys.* 59, 385; 66, 143.

BÖDEKER. *Ann. Pharm.* 52, 100.

Im Quecksilberbranderz *(Idrialit)* von Idria, welches fast ganz daraus besteht. Siehe über dieses SCHRÖTTER *(Baumgärtner's Zeitsch.* 4, 5). Zuerst von HACQUET 1778 bemerkt.

Darstellung. 1. Man unterwirft das zerkleinerte Mineral einer langsamen Sublimation im Kohlensäurestrom, wobei man die Hitze zuletzt bis zum Erweichen des Glases steigert. Aus der schmelzenden Masse sublimiren nacheinander Quecksilber und Idrialin, welche man sammelt und durch Behandeln mit kochendem Terpenthinöl von einander trennt. DUMAS. — 2. Man kocht den fein gepulverten Idrialit mit 20 bis 30 Th. Terpenthinöl, welches man nach dem Erkalten und Abfiltriren des ausgeschiedenen Idrialins wieder aufgiesst, bis zur Erschöpfung. LAURENT. BÖDEKER entfärbt noch mit Thierkohle, krystallisirt aus Aceton oder aus einem Gemenge von Weingeist und Terpenthinöl um und wäscht mit Weingeist.

Eigenschaften. Sehr leichte, farblose, perlglänzende Blättchen.

			LAURENT.	BÖDEKER.	
42 C	252	91,97	91,85	91,64	92,11
14 H	14	5,11	5,30	5,27	5,29
O	8	2,92	2,85	3,09	2,60
$C^{42}H^{14}O$	274	100,00	100,00	100,00	100,00

DUMAS und LAURENT hielten Idrialin für sauerstofffrei. GERHARDT *(Traité* 4, 305) verdoppelt die Formel.

Schmilzt nicht ohne Zersetzung und lässt sich nur zum kleinen Theil unzersetzt destilliren. DUMAS. — Löst sich in warmem *Vitriolöl* mit indigblauer Farbe, DUMAS, dabei oder beim Behandeln mit wasserfreier Schwefelsäure eine gepaarte Schwefelsäure bildend, deren Kalksalz in schönen silberglänzenden Krystallen anschiesst. SCHRÖTTER. Auch das Baryt- und Bleisalz dieser Säure sind löslich. BÖDEKER. — Bildet mit *Chlor* eine feste, in Vitriolöl mit Purpurfarbe lösliche Verbindung. SCHRÖTTER. — *Rauchende Salpetersäure* bildet eine dunkelbraune, durch Wasser fällbare Lösung. SCHRÖTTER.

Kocht man Idrialin mit conc. Salpetersäure, so wird ein rothes Pulver erhalten, LAURENT's *Nitrite d'idrialase*, welches sich nicht in Wasser, Aether und kochendem Weingeist, in Kalilauge theilweis mit brauner Farbe löst und auf Kohlen oder beim Erhitzen verpufft. Hält 62,67 Proc. C, 3,10 H, 10,50 N, woraus LAURENT die Formel $C^{30}X^2H^6$, GERHARDT *(Traité* 4, 306) die ebenfalls wenig sichere Formel $C^{84}X^5H^{23}O^2$ (65,2 C, 2,9 H, 9,0N) berechnet.

Idrialin löst sich nicht in kochendem *Wasser*, kaum in kochendem *Weingeist* und *Aether*, reichlich in kochendem *Terpenthinöl*, fast ganz beim Erkalten niederfallend. DUMAS. Kochender *Schwefelkohlenstoff*, *Steinöl* und Terpenthinöl lösen Idrialin sehr reichlich, aber nehmen aus dem Branderz wenig davon auf, falls man nicht im verschlossenen Gefässe damit bis über den Siedpunct erhitzt. *Leinöl*, *Olivenöl* und *Kreosot* lösen das Quecksilberbranderz in der Hitze fast ganz. SCHRÖTTER.

Stammkern $C^{42}H^{26}$; *Sauerstoffstickstoffkern* $C^{42}N^{2}H^{20}O^{4}$.

Strychnin.

$$C^{42}N^{2}H^{22}O^{4} = C^{42}N^{2}H^{20}O^{4},H^{2}.$$

Pelletier u. Caventou. *Ann. Chim. Phys.* 10, 142; *J. Pharm.* 5, 145; *N. Tr.* 3. 2, 224; *Repert.* 7, 169; *Berl. Jahrb.* 1820, 206; Ausz. *Gilb.* 63, 287. — *Ann. Chim. Phys.* 26, 44; *Schw.* 42, 65; *Repert.* 18, 69.
Pelletier u. Dumas. *Ann. Chim. Phys.* 24, 176.
Merck. *N. Tr.* 20, 1, 134.
Liebig. *Pogg.* 21, 21 und 487. — *Ann. Pharm.* 26, 56.
Duflos. *Schw.* 62, 68.
Regnault. *Ann. Pharm.* 26, 17; *J. pr. Chem.* 16, 263. — *Ann. Pharm.* 29, 58.
Pelletier. *Ann. Chim. Phys.* 63, 165; *Ann. Pharm.* 22, 114. — *J. Pharm.* 24, 154; *Ann. Pharm.* 29, 49; *J. pr. Chem.* 14, 180.
Gerhardt. *Ann. Pharm.* 42, 312. — *Compt. chim.* 1845, 116; *Rev. scient.* 10, 192. — *N. Ann. Chim. Phys.* 7, 251.
Ditr. Brandis. *Ann. Pharm.* 66, 257; *Instit.* 1848, 194; *Pharm. Centr.* 1847, 952; *Lieb. Kopp* 1847 und 1848, 627.
Nicholson u. Abel. *Chem. Soc. Quart. J.* 2, 241; *Ann. Pharm.* 71, 79; *Pharm. Centr.* 1849, 785; *N. Ann. Chim. Phys.* 27, 401; *N. J. Pharm.* 16, 305; *Lieb. Kopp* 1849, 380.
Horsley. *Pharm. J. Trans.* 16, 177; *J. pr. Chem.* 72, 312; *Instit.* 1856, 463; *Lieb. Kopp* 1856, 758.
Schützenberger. *Compt. rend.* 47, 79 und 235; *Instit.* 1858, 239; *J. pr. Chem.* 75, 122; *Ann. Pharm.* 108, 349; *Chem. Centr.* 1858, 677; *Lieb. Kopp* 1858, 373.

Von Pelletier u. Caventou 1818 entdeckt. — Findet sich [an Igasursäure (V, 355; s. auch Marsson (*N. Br. Arch.* 55, 295)) gebunden?] in der *Nux vomica* von *Strychnos Nux vomica* (VIII, 57) neben Brucin und Igasurin, in der *Faba St. Ignatii* von *Strychnos Ignatii* neben sehr wenig Brucin, in sehr kleiner Menge im *Lignum colubrinum* von *Strychnos colubrina* (VIII, 56). — In der Wurzelrinde von *Strychnos Tieuté* und im *Upas Tieuté*, dem japanischen Pfeilgifte (neben Spuren Brucin), Pelletier u. Caventou, während nordamerikanische Pfeilgifte Curarin halten. Im Bambusrohr befindliches Pfeilgift von Java hielt 62 Proc. Strychnin. Frerichs (*Pharm. Viertelj.* 12, 542).

Ueber den Strychnin- und Brucingehalt pharmaceutischer, aus obigen Pflanzentheilen dargestellter Präparate s. F. Mayer (*N. Jahrb. Pharm.* 23; 33; *Chem. Centr.* 1865, 320).

Die als Strychnin bezeichnete Base ist nach Schützenberger ein Gemenge von drei verschiedenen Basen mit den Formeln $C^{40}N^{2}H^{22}O^{4}$, $C^{42}N^{2}H^{22}O^{4}$ und $C^{44}N^{2}H^{22}O^{4}$. Diejenige mit 42 At. C scheide sich aus verdünntem salzsauren Strychnin auf Zusatz von Ammoniak sogleich in langen feinen Nadeln, diejenige mit 40 At. C aus dem Filtrat nach ¼ Stunde in Octaedern aus. Diese Angabe bedarf sehr der Bestätigung. Kr.

Darstellung. I. *Aus der Brechnuss.* Die Brechnüsse werden entweder geraspelt oder zerstossen; um ihnen für letztere Operation ihre Zähigkeit zu nehmen, röstet sie Milarch im Backofen. Oder sie werden in verschlossenen Gefässen ½ Stunde Wasserdämpfen ausgesetzt, dann getrocknet.

1. Man kocht die Brechnüsse mit Wasser bis zum Erweichen, lässt sie mahlen, bringt sie in das zum Auskochen benutzte Wasser zurück, kocht 2 Stunden, presst und macht noch 2 Abkochungen. Nachdem dieselben zum Syrup verdunstet, wird Weingeist zugesetzt, so lange noch Gummi niederfällt, wobei Strychnin, Brucin,

Farbstoff und etwas Fett gelöst bleiben. Man wäscht den Niederschlag mit Weingeist, verdunstet sämmtliche weingeistigen Flüssigkeiten zum Extract, verdünnt dieses mit kaltem Wasser, wodurch Fett ausgeschieden wird, erhitzt das Filtrat und zersetzt es mit überschüssiger Kalkmilch, wodurch Strychnin und Brucin niederfallen. Der Niederschlag wird gepresst, getrocknet und 2 oder 3 Mal mit Weingeist von 85 Proc. ausgekocht. Der Weingeist hat Strychnin, Brucin und Farbstoff aufgenommen, welche man durch Abdestilliren des Weingeists gewinnt und mit kaltem Weingeist von 54 Proc. übergiesst, wobei Brucin und Farbstoff in Lösung gehen, Strychnin ungelöst bleibt. Es wird durch Umkrystalliren aus kochendem Weingeist von 85 Proc. gereinigt. CORRIOL's Vorschrift (*J. Pharm.* 11, 492; *N. Tr.* 12, 1, 173; *Ausz. Mag. Pharm.* 13, 148), von SOUBEIRAN (*N. J. Pharm.* 45, 230) modificirt.

2. Man kocht die Krähenaugen mit Weingeist aus, destillirt von der Tinctur den Weingeist ab, löst das Extract in Wasser, trennt das ausgeschiedene Fett, kocht das Filtrat einige Minuten mit Bittererde, $^1/_{12}$ der Krähenaugen betragend, und sammelt den grüngelben Bittererdeniederschlag. Er hält vorzugsweise Strychnin, durch Auskochen mit Weingeist von 38° B., Einengen und Waschen der angeschossenen Krystalle mit sehr kaltem Weingeist von 22° B. zu gewinnen; während das Brucin sich aus der vom Bittererdeniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit erst im Laufe einiger Tage abscheidet. PELLETIER u. CAVENTOU.

3. Man digerirt geraspelte Brechnüsse mit dem 5-fachen Gewicht Weingeist von 40 Proc. einen Tag lang bei gelinder Wärme, seiht nach dem Erkalten durch Leinwand, presst und behandelt den Rückstand noch 2 Mal in derselben Weise. Die vereinigten Tincturen, der Destillation unterworfen, dann noch bis zum Gewicht der angewandten Brechnüsse verdunstet, werden mit etwa $^1/_{50}$ Bleizucker ausgefällt, filtrirt, zur Hälfte eingeengt und mit $^1/_{50}$ gebrannter Magnesia vermischt, worauf man häufig umrührend das Gemenge eine Woche stehen lässt. Man sammelt den Niederschlag, wäscht, trocknet und zieht ihn 3 Mal mit heissem Weingeist von 80 Proc. aus, welcher Strychnin, Brucin und Farbstoff aufnimmt. Nach dem Abdestilliren des Weingeists werden Strychnin und Brucin durch Weingeist von 40 Proc. wie bei 1. getrennt. WITTSTEIN (*Darstell. u. Prüfung* 215). Aehnlich ist das Verfahren von WITTSTOCK (*Berzel. Lehrb. 3. Aufl.* 6, 296) und das von WINCKLER (*Mag. Pharm.* 19, 261), auch wandten schon PELLETIER u. CAVENTOU Bleiessig an, welchen dann NEUHAUS (*N. Tr.* 11, 2, 198) durch Bleizucker ersetzte.

S. die Vorschriften von DUFLOS (*Berl. Jahrb.* 28, 2, 208. — *Schw.* 62, 69), und O. HENRY (*J. Pharm.* 16, 752; *Repert.* 37, 123), welche mit schwefelsäurehaltigem Wasser oder Weingeist ausziehen, die ähnliche von FERRARI (*Brugn. Giorn.* 16, 457; *Ausz. Schw.* 40, 492) an angegeb. Orten. N. E. HENRY (*J. Pharm.* 8, 401; *N. Tr.* 7, 1, 336) und ROBIQUET (*J. Pharm.* 11, 580) wenden kochendes Wasser zum Ausziehen an. — O. HENRY (*J. Pharm.* 21, 222) fällt die Basen mit Galläpfelaufguss (IV, 158); LEBOURDAIS und TILLOY (*N. J. Pharm.* 23, 406) schlagen sie auf Thierkohle nieder. Vergl. VII, 1690.

213 Th. *Nux vomica*, WITTSTEIN, 354 Th., PELLETIER u. CAVENTOU, liefern 1 Th. Strychnin.

II. *Aus den Ignazbohnen.* — 1. Man entzieht den geraspelten Bohnen durch warmen Aether das Fett, kocht sie dann wiederholt mit Weingeist aus, dampft diesen ab, kocht den Rückstand mit Bittererde und Wasser, wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser und kocht ihn mit Weingeist aus, welcher nach dem Filtriren und Abdampfen Strychnin absetzt. PELLETIER u. CAVENTOU. Auch kann man sogleich mit Weingeist von 0,83 spec. Gew. auskochen und das Fett durch mehrtägiges Erkälten abscheiden. STEINMANN (*Schw.* 25, 410). — 2. Man digerirt 1 Th. Bohnen einige Tage mit 2 Th. Weingeist von 75 Proc. und 4 Th. Wasser, giesst die Tinctur ab, trocknet die erweichten Bohnen im Wasserbade, pulvert, was jetzt leicht erfolgt, und erschöpft sie mit einem warmen Gemisch von Schwefelsäure, 2 Th. Weingeist und 4 Th. Wasser. Man fällt die gemischten Tincturen mit Bleiessig, filtrirt, entfernt überschüssiges Blei mit Schwefelsäure, verdunstet das wasserhelle Filtrat zum Gewicht der angewandten Bohnen, wobei es braun und gallertartig wird und zieht es mit warmen Weingeist aus. Die mit Wasser gemischte, vom Weingeist durch Abdestilliren befreite Tinctur wird mit Ammoniak gefällt, worauf man den Niederschlag durch Auflösen in schwefelsäurehaltigem Wasser und wiederholtes Fällen reinigt, endlich aus heissem Weingeist krystallisiren lässt. GEISELER (*N. Br. Arch.* 2, 73).

III. *Aus dem Upas Tieuté.* — Man löst es in Wasser, digerirt das Filtrat mit Bittererde, kocht den rothgelben Niederschlag nach dem Waschen und Trocknen 3 Mal mit Weingeist aus und erhält durch Abdampfen der röthlichen Tinctur Strychnin, welches wegen Beimischung von Strychnochromin durch Salpetersäure grün gefärbt wird. Dieses wird durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure, Digeriren mit Thierkohle, Fällen mit Bittererde, Ausziehen des Niederschlags mit Weingeist und Abdampfen rein erhalten. PELLETIER u. CAVENTOU.

Brucinhaltiges Strychnin wird durch Behandeln mit kaltem schwachen Weingeist, welcher fast nur Brucin löst und durch Umkrystallisiren aus heissem starken Weingeist gereinigt. PELLETIER u. CAEVENTOU. Kalter absoluter Weingeist entzieht das Brucin, das Strychnin ungelöst lassend. Oder man löst in sehr schwacher, nicht überschüssiger Salpetersäure und engt ein, wo zuerst salpetersaures Strychnin in weissen federartigen, dann erst das Brucinsalz in harten festen Krystallen anschiesst, von letzterem Salze bleibt das Meiste in der Mutterlauge als gummiartige Masse, welche wieder mit Bittererde und Weingeist zu behandeln ist. WITTSTOCK. PELLETIER u. DUMAS. — Fällt man die stark saure essigsaure Lösung beider Basen mit chromsaurem Kali, so wird nur Strychnin gefällt, aus dem Niederschlage durch Ammoniak zu scheiden. HORSLEY. Brucinhaltiges Strychnin röthet sich mit mässig conc. Salpetersäure, reines zeigt das unten angegebene Verhalten.

Auffindung des Strychnin's in Vergiftungsfällen. — Man digerirt die zu untersuchenden Substanzen 1 bis 2 Stunden bei 60 bis 80° mit schwach salzsaurem Wasser, kolirt, zieht den Rückstand noch mit heissem salzsauren Wasser aus, versetzt die Auszüge mit wenig überschüssigem Ammoniak und verdunstet

sie mit Sand gemengt zur Trockne. Der Rückstand wird 3 bis 4 Mal mit heissem Fuselöl ausgezogen, welche Auszüge man durch mit Fuselöl benetztes Papier filtrirt. Sie halten ausser dem vorhandenen Strychnin Fett und Farbstoffe, welche bei dem nun vorzunehmenden Schütteln des Fuselöls mit 10 bis 12 Maass heissen salzsauren Wassers meist im Fuselöl bleiben, während das Strychnin vom sauren Wasser aufgenommen wird. Man schüttelt die heisse saure Flüssigkeit so oft mit neuen Mengen Fuselöl, wie dieses noch Farbstoff aufnimmt, engt die saure Lösung ein, versetzt sie mit etwas überschüssigem Ammoniak und schüttelt aufs Neue mit heissem Fuselöl, welches jetzt das in Freiheit gesetzte Strychnin aufnimmt und beim Verdunsten zurücklässt. Es ist nöthigenfalls durch Lösen in Salzsäure, Schütteln mit Fuselöl u. s. w. noch zu reinigen, sodann mit Hülfe der unten angegebenen Reactionen nachzuweisen. v. Uslar u. J. Erdmann (*Ann. Pharm.* 120, 121; *J. pr. Chem.* 86, 59; *Pharm. Viertelj.* 11, 255; *Lieb. Kopp* 1861, 866). J. Erdmann (*Ann. Pharm.* 122, 360; *Anal. Zeitschr.* 1, 400; *Lieb. Kopp* 1862, 613). Andere Methoden, z. Th. von der obigen nur durch Anwendung von Aether oder Chloroform statt des Fuselöls abweichend s. an den nun anzugebenden Orten. Sie sind auch zur Auffindung anderer giftigen Alkaloïde anwendbar.

Stas. *Bull. de l'académie de méd. de Belgique* 9, 304; *N. J. Pharm.* 22, 281; *J. pr. Chem.* 55, 232; *Jahrb. pr. Pharm.* 24, 313; *Lieb. Kopp* 1851, 640.
Flandin. *Compt. rend.* 36, 517; *J. pr. Chem.* 59, 185; *Chem. Gaz.* 1853, 215; *Lieb. Kopp* 1853, 687.
Otto. *Ann. Pharm.* 100, 39; Ausz. *J. pr. Chem.* 70, 117; *Lieb. Kopp* 1856, 755.
St. Macadam. *Pharm. J. Trans.* 16, 120 und 160; *Lieb. Kopp* 1856, 759.
de Vrij u. van der Burg. *Pharm. J. Trans.* 16, 448; *Pharm. Viertelj.* 6, 543; *N. J. Pharm.* 31, 542; *Lieb. Kopp* 1857, 602.
E. Prollius. *N. Br. Arch.* 89, 168; *Chem. Centr.* 1857, 231; *Lieb. Kopp* 1857, 604.
H. Schröder. *N. Br. Arch.* 93, 190; *Lieb. Kopp* 1857, 604.
Jordan. *N. Repert.* 10, 156; *Anal. Zeitschr.* 1, 131; *Lieb. Kopp* 1861, 870.

Um im Bier vorhandenes Strychnin nachzuweisen, schütteln Graham u. Hofmann (*Pharm. J. Trans.* 11, 504; *Ann. Pharm.* 83, 39) mit Thierkohle, von der auf 1 Gallone Bier 4 Unzen genommen werden, lassen über Nacht stehen, sammeln, waschen die Kohle 1 oder 2 Mal mit kaltem Wasser und kochen sie 1/2 Stunde mit 8 Unzen Weingeist, welcher der Kohle das aufgenommene Strychnin entzieht. Der nach dem Verdunsten des Weingeists bleibende Rückstand mit einigen Tropfen Kalilauge und Aether geschüttelt, giebt an den Aether das Strychnin ab, welches nach dem Verdunsten mit Vitriolöl und chromsaurem Kali erkannt wird.

Ueber die Unterscheidung des Morphin's vom Strychnin s. Hünefeld (*Schw.* 60, 454); des Santonin's vom Strychnin, Wittstein (*Pharm. Viertelj.* 6, 273); über die volumetrische Bestimmung des Strychnin's mit Hülfe von Jodquecksilberkalium F. F. Mayer (*Pharm. Viertelj.* 13, 43; *N. J. Pharm.* 46, 124; *Lieb. Kopp* 1863, 703); von 2-fach-Jodkalium Wagner (*Dingl.* 151, 40; *Anal. Zeitschr.* 1, 102; *Lieb. Kopp* 1861, 867).

Eigenschaften. Kleine weisse vierseitige Säulen, welche mit 4 Flächen flach zugespitzt sind. Pelletier u. Caventou. Zweigliedrig, mit den Flächen y, i und u (Fig. 53). y : y = 91°12′ und 88°48′; i : i = 93°4′ und 86°56′; u : u = 94°16′ und 85°44′. Ausserdem noch Flächen des Octaëders, dessen Kanten durch die Flächen y, i, u abgestumpft werden. Spaltbar nach y. Glasglanz; die Spaltungsflächen mit perlartigem Glasglanz. Härte zwischen 2 und 2 1/2. Kenngott (*Pogg.* 95, 614). Schabus (*Krystallgestalten* 79) beobachtete die Flächen y, i, u. y : y = 90°50′75″ und 89°9′25″; y : u = 118°28′5″; i : i = 93°30′ (berechnet = 93°35′); u : u = 94°28′. — Ist eine Spur Kalk beigemengt, so krystallisirt Strychnin in langen seidenglänzenden biegsamen Nadeln. Robiquet (*J. Pharm.* 17, 101).

Licht- und luftbeständig. Linksdrehend, [α]r in weingeistiger Lösung = 132,08 bis 136,78°, viel schwächer in sauren Lösungen, doch scheint Zusatz von Ammoniak die ursprüngliche Rotation wiederherzustellen. BOUCHARDAT (*N. Ann. Chim. Phys.* 9, 213). — Verliert beim Erhitzen nicht an Gewicht, LIEBIG, und schmilzt nicht ohne Zersetzung. PELLETIER u. CAVENTOU. FRESENIUS. Nach ROBIQUET, MERCK, WITTSTEIN ohne Zersetzung schmelzbar. Geruchlos, schmeckt unerträglich bitter, hinterher etwas metallisch. Die giftigste Pflanzenbasis, da schon $^1/_8$ Gran hinreicht, einen starken Hund unter tetanischen Zufällen zu tödten. Bläut geröthetes Lackmus. PELLETIER u. CAVENTOU. Fäulnisswidrig. ROBIN (*Compt. rend.* 32, 773).

Erwärmt man sehr kleine Mengen zerriebenes Strychnin auf einem Platinblech mit halbkugeliger Vertiefung und aufgelegter Glasplatte, so werden bei vorsichtigem Erhitzen auf der Glasplatte dicke weisse Anflüge sublimirten Strychnins erhalten, welche 80-fache Vergrösserung als runde scharf begrenzte Körnchen erscheinen lässt. Dieselben bilden sich auf Zusatz von einem Tropfen Wasser zu kleinen kreuz- und sternförmig gelagerten, 4-seitigen Säulen um, auf Zusatz von Ammoniakwasser zerfliessen sie zu Fetttröpfchen, in denen sich einzelne Quadratoctaeder mit abgestumpften Ecken und Gruppen kurzer breiter, 4-seitiger Säulen bilden. Auch Zusatz von Salzsäure bewirkt Krystallisation, theils von gekreuzten Nadelbüscheln, theils von breiten, 4-seitigen Säulen; sehr verdünnte Chromsäure lässt die Körnerschicht anfangs unverändert, aber macht bald schön gelbe Krystallsterne, endlich Doppelpyramiden erscheinen, sehr verschieden von dem unter ähnlichen Verhältnissen entstehenden chromsauren Brucin. HELWIG (*Anal. Zeitschr.* 3, 46).

			PELLETIER u. DUMAS.	LIEBIG. Mittel.	REGNAULT. Mittel.	GERHARDT.	NICHOLSON u. ABEL. Mittel.
42 C	252	75,44	77,24	75,35	74,76	75,66	75,38
2 N	28	8,38	8,92	5,81	8,45	8,05	8,66
22 H	22	6,58	6,54	6,70	6,81	6,90	6,71
4 O	32	9,60	7,30	12,14	9,98	9,39	9,25
$C^{42}N^2H^{22}O^4$	334	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Frühere Formeln $C^{30}NH^{16}O^3$ und $C^{44}N^2H^{26}O^5$ LIEBIG, $C^{43}N^2H^{24}O^4$ REGNAULT, $C^{40}N^2H^{22}O^4$ und $C^{44}N^2H^{24}O^4$ GERHARDT. Die obige Formel von REGNAULT (*Ann. Pharm.* 29, 58) vorgeschlagen, wurde von NICHOLSON u. ABEL als die richtige erwiesen.

Zersetzungen. 1. Entwickelt bei vorsichtigem *Erhitzen* farblose Dämpfe, wohl von unzersetztem Strychnin, schmilzt dann zur bräunlichen Flüssigkeit, welche viel braune Dämpfe ausstösst und kohligen Ueberzug lässt. DUFLOS. Verkohlt bei 312 bis 315°, bläht sich bei der trocknen Destillation auf, schwärzt sich, entwickelt kohlensaures und brennbares Gas, brenzliches Oel, wenig Wasser und Essigsäure und lässt Kohle. PELLETIER u. CAVENTOU. — 2. Schmilzt auf Platinblech wie Wachs, *entzündet* sich bei verstärkter Hitze und lässt voluminöse Kohle. MERCK. — 3. Verhält sich bei der *Electrolyse* dem Morphin (VII, 1335) ähnlich. HLASIWETZ u. ROCHLEDER. — 4. Mit *Schwefel* bis zum Schmelzpuncte desselben erwärmt, zersetzt es sich unter Bildung von viel Hydrothion. PELLETIER u. CAVENTOU. — 5. Färbt sich mit *Jod* oder Joddampf gelb, DONNÉ, und bildet damit eigenthümliche Verbindung. S. diese.

6. *Brom* erzeugt mit conc. salzsaurem Strychnin einen harzartigen Niederschlag und in Lösung bleibendes *Bromstrychnin*, welches durch Ammoniak als weisser Niederschlag gefällt wird, aus Weingeist in Nadeln anschiesst und sich mit Salzsäure zum seidenglänzenden Salz vereinigt. Es hält 1 At. Brom auf 1 At. Strychnin. LAURENT (*N. Ann. Chim. Phys.* 24, 312; *Ann. Pharm.* 69, 14). Bromwasser bewirkt in wässrigem Strychnin eine weisse Trübung, welche beim Umschütteln verschwindet, die anfangs gelbliche Flüssigkeit entfärbt sich in 24 Stunden; verdünnte (1/800 bis 1/500 haltende) Strychninsalze werden durch Bromwasser käsig gelbweiss gefällt. DUFLOS. MERCK.

7. Trocknes *Chlorgas* wirkt nicht auf Strychnin oder Strychninsalze, MARCHAND; aber leitet man Chlor durch Wasser, in welchem Strychnin vertheilt ist, so wird unter Freiwerden von Wärme Chlorostrychnin als weisser Schaum erzeugt; daneben anfangs salzsaures Strychnin, welches dann bei weiterem Einleiten von Chlor völlig in Chlorostrychnin übergeht, so dass die kaum gefärbte Flüssigkeit endlich ausser wenig durch Ammoniak fällbaren Flocken nur Salzsäure gelöst hält. Strychninsalze erzeugen mit Chlor augenblicklich den weissen Schaum. PELLETIER. 1 Th. essigsaures Strychnin in 5000 bis 8000 Th. Wasser gelöst giebt noch Trübung und Niederschlag. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 14, 191). Der Niederschlag entsteht erst allmählich bei Ueberschuss des Chlors. DE VRIJ u. VAN DER BURG. Die Trübung, welche Chlorwasser in wässrigem essigsauren Strychnin (1/600 haltend) hervorbringt, nimmt beim Erhitzen zu. MERCK. Wässriges Strychnin wird durch Chlorwasser nicht verändert. DUFLOS. Der Niederschlag färbt sich nicht mit Salpetersäure und Schwefelsäure, LEPAGE (*J. Pharm.* 26, 140; *N. Br. Arch.* 25, 300) er löst sich in Ammoniak zur farblosen Flüssigkeit, FRESENIUS, leicht in Aether und Weingeist. PELLETIER. RIEGEL (*N. Br. Arch.* 58, 274). — Durch Einleiten von Chlor in heisses wässriges salzsaures Strychnin wird LAURENT's Chlorstrychnin erhalten. S. unten.

Aus verdünntem essigsauren Strychnin scheidet *Chlorkalklösung* weissen Niederschlag, der sich nicht in verdünnter Schwefelsäure und Essigsäure, leicht in Weingeist, auch in Eisessig und alkalischen Flüssigkeiten löst. HORSLEY.

8. Beim Kochen von wässrigem salzsauren Strychnin mit *salpetrigsaurem Kali* werden unter Entweichen von Stickgas Oxy- und Bioxystrychnin erzeugt. SCHÜTZENBERGER. Durch Aufnahme von 6 At. Wasser und 2 oder 4 At. Sauerstoff. — 9. Strychnin löst sich in *rauchender Salpetersäure* sehr schnell mit grüngelber Farbe, beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung citronengelb. DUFLOS. Salpetersäure von 1,200 spec. Gewicht erzeugt weisses Salz, DUFLOS, auch concentrirte färbt Strychnin in der Kälte nicht, ROBIQUET, beim Erhitzen braungelb, ohne rothe Dämpfe zu entwickeln; aus der beim Erkalten salbenartig gewordenen Masse fällt Wasser chromgelbes Gerinnsel, welches in kochendem Wasser zum braungelben Harz schmilzt, sich löst und beim Erkalten in gelben glänzenden Krystallwarzen absetzt; es löst sich sehr gut in Weingeist und verpufft beim Erhitzen. GERHARDT (*Compt. chim.* 1845, 136). Wohl salpetersaures Nitrostrychnin und dasselbe Product, welches PELLETIER u. CAVENTOU für saures salpetersaures Strychnin hielten. NICHOLSON u. ABEL. Hierher gehören auch orangefarbene Nadelbüschel, welche MÄNNTRIES durch Erwärmen

von Strychnin mit starker Salpetersäure und rasches Verdunsten erhielt; sie verpuffen beim Erhitzen unter Freiwerden von Salpetergas. Bei längerer Einwirkung von Salpetersäure entsteht Oxalsäure. PELLETIER u. CAVENTOU. Behandelt man das durch Salpetersäure erzeugte Product mit Kalilauge, so treten flüchtige Basen auf. ANDERSON. Brucinhaltiges Strychnin, ROBIQUET, daher auch das käufliche, LEFORT, röthet sich mit Salpetersäure.

10. Kaltes, nicht rauchendes *Vitriolöl* färbt Strychnin nicht, *rauchendes* färbt es schwach braun, erhitztes bildet eine grünlichgelbe Lösung. DUFLOS. In der schwefelsauren, viel überschüssiges Vitriolöl haltenden Lösung erzeugen *Oxydationsmittel* characteristische Färbungen, zur Erkennung selbst sehr kleiner Mengen Strychnin dienend. MARCHAND. LEFORT.

a. Wird das Auflösen in Vitriolöl im Platinschälchen vorgenommen und das Platin mit dem positiven, die Säure mit dem in einen Platindraht endigenden negativen Pole einer Zelle der galvanischen Batterie in Verbindung gebracht, so entsteht eine purpurrothe Färbung. LETHEBY (*Pharm. J. Trans.* 16, 10; *Lieb. Kopp* 1856, 758).

b. Löst man in Vitriolöl, welches 1 Proc. Salpetersäure hält, und fügt eine Spur *Bleisuperoxyd* hinzu, so entsteht eine blaue Färbung, welche in Violett, Roth und nach einigen Stunden in Gelb übergeht. E. MARCHAND (*J. chim. méd.* 20, 15). Auch kann man das Strychnin mit Bleisuperoxyd zusammenreiben und das salpetersäurehaltige Vitriolöl darauf tropfen. E. MARCHAND (*N. J. Pharm.* 4, 200). Die violette Färbung erscheint auch bei Abwesenheit von Salpetersäure und bleibt dann länger, doch nur bei conc. Schwefelsäure, da Wasser sie zerstört. LEFORT (*Rev. scient.* 16, 355; auch *N. J. Pharm.* 21, 172). Dagegen hält MARCHAND (*J. Chim. méd.* 24, 197; *J. pr. Chem.* 44, 185) den Zusatz von Salpetersäure für nützlich. RIEGEL (*Jahrb. pr. Pharm.* 8, 290), auch WITTSTEIN wenden Schwefelsäure von 1,4 spec. Gew. an; Lösungen von Strychninsalzen geben erst nach dem Verdunsten zur Trockne die blaue Färbung. RIEGEL.

c. Fügt man zu der auf Porcellan ausgebreiteten schwefelsauren Lösung *2-fach-chromsaures Kali*, so erscheinen von demselben ausgehende violette Streifen, worauf sich die ganze Flüssigkeit schön violett, bei mehr Strychnin rein blau färbt. OTTO (*J. pr. Chem.* 38, 511; auch *Ann. Pharm.* 100, 50.) L. THOMSON (*Pharm. J. Trans.* 9, 24; *N. J. Pharm.* 17, 276; *Lieb. Kopp* 1850, 617). Die Anwendung des festen chromsauren Kalis in Stücken ist der des gelösten oder des gepulverten vorzuziehen. OTTO.

d. *Rothes Blutlaugensalz* erzeugt dunkelviolette Färbung, beständiger als die durch chromsaures Kali hervorgerufene und auch bei Gegenwart anderer organischer Substanzen zu erhalten. DAVY (*N. J. Pharm.* 24, 204). Auch diese Färbung verschwindet durch Roth in Gelb, allerdings langsamer als die nach c Erhaltene (*Ann. Pharm.* 88, 402). Nitroprussidnatrium, welches HORSLEY (*Chem. News* 1862, 341) als Reagens vorschlägt, wirkt nur, wenn es rothes Blutlaugensalz beigemengt enthält. RODGERS. NEUBAUER. WERTHER.

e. Beim Eintragen von *Braunsteinstückchen* in die Lösung von Strychnin in reinem oder in (nach VII, 1075 bereiteten) salpetersäurehaltigem Vitriolöl tritt sogleich violettpurpurne Färbung auf,

welche nach einer Stunde in Dunkelzwiebelroth übergegangen ist. Letztere Farbe bleibt bei langsamen Verdünnen mit 4 bis 6 Maass Wasser unverändert, unvollständiges Neutralisiren der verdünnten Flüssigkeit mit Ammoniak lässt das Violettpurpur gegen den Neutralitätspunkt wieder dauernd hervortreten, durch Uebersättigen mit Ammoniak wird die Flüssigkeit gelbgrün bis gelb; säuert man jetzt wieder mit verdünnter Schwefelsäure an, so erscheint das Violettpurpur aufs Neue. J. ERDMANN (*Ann. Pharm.* 120, 188, nach mündlichen Ergänzungen). Schon MACK (*N. Br. Arch.* 46, 314) wandte Braunstein und Schwefelsäure zur Erkennung von Strychnin an.

f. *Chlorsäure* und *chlorsaure Salze, chlorige Säure, Jodsäure* und *jodsaure Salze,* auch *schwefelsaures Manganoxyd* und *übermangansaures Kali* erzeugen in der schwefelsauren Lösung ähnliche Färbungen oder (zum Th. bald verschwindendes) Roth. LEFORT. Das durch Jodsäure erzeugte Violett geht allmählich in Rothbraun über und hält sich dann viele Tage. LANDERER (*Pharm. Zeitschr.* 1, 86). S. über diese Reactionen auch COPNEY (*Pharm. J. Trans.* 16, 23; *Pharm. Viertelj.* 6, 80); GUY (*Pharm. J. Trans.* (2) 2, 558 und 602; 3, 11 und 112; *Anal. Zeitschr.* 1, 90 und 92); DE VRIJ u. VAN DER BURG (a. a. O.).

Auch in viel Milch gelöstes Strychnin lässt sich noch durch Bleisuperoxyd und salpetersäurehaltiges Vitriolöl erkennen. ERDMANN u. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 31, 374). Gegenwart von Santonin oder Stärkmehl hindern die Erkennung durch chromsaures Kali und Vitriolöl nicht, Zucker, Chinin oder Morphin machen diese Reaction undeutlich, nicht die mit Mangansuperoxyd. BRIEGER (*Jahrb. pr. Pharm.* 20, 87). Auch bei Gegenwart von Chinin, Cinchonin, Stärke oder Dextrin lässt chromsaures Kali das Strychnin erkennen, falls man das Vitriolöl zuerst zusetzt. VOGEL (*N. Repert. Pharm.* 2, 560). Morphin beeinträchtigt die Strychninreactionen, REESE (*Chem. News* 1862, 316; *Chem. Centr.* 1862, 557), HORSLEY; dagegen findet THOMAS (*Amer. Pharm. J.* 1862, 227) Strychnin noch nachweisbar, wenn es mit 3 Th. Morphin gemengt ist. Beide Basen lassen sich durch Kalilauge trennen, welche Strychnin nicht löst, durch Chloroform, welches nur Strychnin löst, THOMAS (*Chem. News* 5, 352); durch Benzol, welches Strychnin sehr leicht, Morphin nicht löst, RODGERS (*Chem. News* 6, 15); auch scheidet 1-fach-chromsaures Kali aus der conc. wässrigen Lösung beider Basen nach starkem Umrühren goldgelben krystallischen Niederschlag von chromsaurem Strychnin, während sich das Morphinsalz erst später ausscheidet. HORSLEY. Noch besser ist rothes Blutlaugensalz brauchbar. NEUBAUER.

Brechweinstein, Weinsäure und Weinstein verdecken die Reaction mit chromsaurem Kali und Vitriolöl nicht bei reinem, aber bei salpetersaurem Strychnin, Bleisuperoxyd und Vitriolöl lassen salpetersaures Strychnin auch bei Gegenwart weinsaurer Salze erkennen. GORUP-BESANEZ (*Handwörterb.* (2) 1, 468; *Lieb. Kopp* 1856, 757). Reines, salzsaures oder essigsaures Strychnin werden durch chromsaures Kali und Schwefelsäure noch deutlich erkannt, wenn sie mit 20 bis 30 Th., nicht deutlich, wenn sie mit 60 Th. Brechweinstein gemengt sind, auch viel Zucker oder Weinsäure beeinträchtigt die Reaction bei diesen Strychninsalzen nicht; dagegen färbt sich eine Mischung von 1 Th. salpetersaurem Strychnin mit 20 oder mehr Th. Brechweinstein sogleich grün. Durch Bleisuperoxyd und Vitriolöl wird die Strychninreaction auch dann erhalten, wenn man ein Gemenge von 1 Th. salpetersaurem Strychnin mit 60 Th. Brechweinstein anwendet. HAGEN (*Ann. Pharm.* 103, 159). — Nach BINGLEY (*Chem. Gaz.* 1856, 229; *Lieb. Kopp* 1856, 757) verdeckt Dreifach-Chlorantimon die Reaction mit chromsaurem Kali.

Durch Zusammenbringen von Strychnin mit *chlorsaurem Kali* und *verdünnter Schwefelsäure* wird ROUSSEAU's Strychninsäure,

bei weiterer Einwirkung ein rother harzartiger Farbstoff erzeugt, der sich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löst. ROUSSEAU.

Zur Darstellung der *Strychninsäure* zerreibt ROUSSEAU 3 Th. Strychnin mit 1 Th. chlorsaurem Kali und etwas Wasser, tropft Vitriolöl zu, wobei sich das Gemenge erwärmt und vorübergehend röthet, verdünnt und kocht. Es krystallisiren bei unvollständiger Einwirkung beim Erkalten reines (!) oder schwefelsaures Strychnin, nach dem Eindampfen der Mutterlauge schiessen farblose saure Nadeln der Strychninsäure an, die nicht bitter schmecken, sich in der Hitze unter Rücklassung von Kohle zersetzen, in Wasser, wenig in Weingeist lösen und mit Kali und Kupferoxyd krystallisirbare Salze bilden. ROUSSEAU (*J. Chim. méd.* 20, 415).

Behandelt man Strychnin mit *Bleisuperoxyd* und *verdünnter Schwefelsäure* (wie Cinchonin VII, 1629), so wird ein strohgelbes Pulver erhalten, welches sich sehr wenig in kaltem, mehr in kochendem Wasser löst und aus der Lösung in heissem schwefelsäurehaltigen Wasser beim Erkalten niederfällt. Es löst sich in Weingeist und sehr leicht in Kalilauge, welche es zu neutralisiren scheint. C. MARCHAND (*N. J. Pharm.* 4, 28; *J. Chim. méd.* 20, 366).

11. Heisse *Jodsäure* färbt Strychnin und Strychninsalze violettroth und erzeugt beim Stehen schwarzen Niederschlag. RIEGEL. — 12. *Chromsäure* färbt violettblau. EBOLI.

13. Bildet bei vorsichtigem Erhitzen mit Stücken *Kalihydrat* eine rothbraune Masse, aus deren (fast vollständig erfolgender) Lösung in kochendem Wasser Säuren faulen Geruch entwickeln und reichlich gelbe Flocken scheiden, welche aus der Lösung in kochendem Weingeist beim Erkalten niederfallen, sich in Wasser, Aether und kaltem Weingeist nicht lösen. — Beim Schmelzen von Strychnin mit Kalihydrat bräunt und schwärzt sich die Masse, entwickelt unter schwachem Aufblähen Wasserstoffgas und lässt Wasser mit wenig Chinolin (VI, 600) übergehen, während im Rückstande kohlensaures Kali bleibt. GERHARDT.

14. *Jodformafer*, STAHLSCHMIDT, *Jodvinafer* und *Chlormylafer*, HOW, *Zweifach-Bromvine*, MÉNÉTRIÈS, bilden abgeleitete Verbindungen. S. unten.

15. Bildet mit *Chlorbenzoyl* salzsaures Strychnin und *Benzostrychnid*, $C^{42}N^{2}H^{21}(C^{14}H^{5}O^{2})O^{4}$, ein bitteres weisses Product, welches über 100° schmilzt, krystallisch erstarrt und sich sehr wenig in Wasser, nicht in Säuren, doch leicht in Weingeist und Aether löst. SCHÜTZENBERGER.

16. Strychnin wird nicht zerstört, wenn man es mit Zucker und *Hefe* gähren lässt. LAROCQUE u. THIBIERGE (*J. Chim. méd.* 18, 689). — 17. Es wird im Organismus oder nach dem Tode durch *Fäulniss* nicht zerstört; in Thieren, welche damit getödtet wurden, ist es noch 3 Jahre nach dem Tode nachzuweisen. MACADAM (A. a. O.), RODGERS u. GIRDWOOD (*Pharm. J. Trans.* 16, 497; *Pharm. Viertelj.* 6, 549; *Lieb. Kopp* 1857, 603). S. auch J. ERDMANN (*Ann. Pharm.* 122, 360); DE VRIJ u. VAN DER BURG (A. a. O.)

Verbindungen. — A. *Mit Wasser.* — Strychnin löst sich in 6667 Th. kaltem, 2500 Th. kochendem Wasser. Pelletier u. Caventou. Löst sich nach Duflos in etwa 6000, nach Abl in 7200 Th. Wasser. Die kalte Lösung mit der 100-fachen Menge Wasser verdünnt schmeckt noch merklich bitter. Pelletier u. Caventou.

Löst sich nicht in wässrigem *Ammoniak*, Merck, auch *Kalilauge* vermehrt die Löslichkeit in Wasser nicht. Duflos.

B. *Mit Jod.* — Jodtinctur und 2-fach-Jodkalium erzeugen in Strychnin- und Strychninsalzlösungen dichten kermesbraunen Niederschlag, doch wird kaltes wässriges Strychnin durch Jodwasser nicht verändert. Duflos. Die Lösung von 1 Th. Strychnin in 1 Th. Weingeist und 3 Th. Wasser scheidet mit wenig Jodtinctur erwärmt bei freiwilligem Erkalten Krystalle einer Jodverbindung aus, wohl $C^{42}N^2H^{22}O^4,J^3$. Dieselbe bildet 6-seitige Säulen, stark optisch doppelt absorbirend. Herapath (*Chem. Gaz.* 1855, 320; 1856, 394; *Lieb. Kopp* 1855. 568; 1856, 758). Fällt man die Lösung von Strychnin in verdünntem, mit Salzsäure oder Hydriod angesäuerten Weingeist mit Jodtinctur und löst den braunen Niederschlag in kochendem Weingeist, so werden starkglänzende rothbraune Säulen erhalten, welche bei 140° nicht an Gewicht verlieren und $C^{42}N^2H^{22}O^4$, HJ,2J sind. Tilden (*Chem. Soc. J.* (2) 3, 99).

Durch Zusammenreiben von 1 Th. Strychnin mit ½ Th. Jod wird eine braunrothe Masse erhalten, aus welcher kaltes Wasser nur Spuren, kochendes etwas Hydriod-Strychnin aufnimmt. Kochender Weingeist löst die Masse und scheidet beim Erkälten und Einengen musivgoldfarbene Blättchen von Jodstrychnin, dann weisse Nadeln von Hydriod-Strychnin ab. — Die Blättchen schmecken anfangs kaum, später bitter und herbe, sie entwickeln beim Erhitzen Joddampf und verkohlen ohne zu schmelzen. Sie werden durch Vitriolöl oder conc. Salpetersäure unter Ausscheidung von Jod, durch Salzsäure erst beim Erhitzen zersetzt, scheiden beim Erhitzen mit Kalilauge (nicht mit Ammoniak) Strychnin aus und bilden mit salpetersaurem Silber schon in der Kälte Jodsilber neben salpetersaurem Strychnin. Sie lösen sich leicht in kochendem Weingeist, sehr wenig in kochendem Wasser und nicht in Aether. Pelletier.

			Pelletier.	Regnault.
84 C	504	48,04	49,53	47,75
4 N	56	5,34		
44 H	44	4,19		4,54
8 O	64	6,10		
3 J	381	36,33	35,50	
$2C^{42}N^2H^{22}O^4,3J$	1049	100,00		

C. *Mit Säuren.* — Strychnin löst sich leicht selbst in sehr verdünnten Säuren und neutralisirt sie vollständig, auch fällt es aus den meisten schweren Metallsalzen die Oxyde, jedoch oft nur theilweis, indem sich ein Doppelsalz erzeugt. — Die Strychninsalze

sind meist krystallisirbar, unerträglich bitter, sie wirken wegen ihrer Löslichkeit noch heftiger giftig als das reine Strychnin. Alkalien und kohlensaure Alkalien (auch Bittererde) fällen aus ihnen das Strychnin als milchigtrüben pulvrigen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht erheblich löst und nach einiger Zeit in feine, dicht gruppirte Nadeln übergeht. Der aus verdünnter salzsaurer Lösung durch Ammoniak gefällte Niederschlag löst sich im überschüssigen Fällungsmittel, doch scheidet sich aus der ammoniakalischen Flüssigkeit das Strychnin nach kurzer Zeit in deutlichen Nadeln. FRESENIUS. S. auch ANDERSON (*N. J. Pharm.* 13, 443). Zweifach-kohlensaures Natron scheidet aus neutralen, mässig conc. Lösungen das Strychnin; tropft man Säure ein, nicht bis zur Zersetzung alles kohlensauren Alkali's, so löst die freiwerdende Kohlensäure den Niederschlag. In sauren Lösungen erzeugt 2-fach-kohlensaures Natron keine Fällung, erst beim Stehen erscheinen Krystalle oder beim Kochen ein Niederschlag. FRESENIUS. Mit Tartersäure versetzte Strychninlösungen werden bei grosser Verdünnung nicht oder nicht sogleich durch 2-fach-kohlensaure Alkalien gefällt, bei geringerer Verdünnung erscheinen nach 1/4 Stunde Nadeln, bis alles Strychnin ausgeschieden ist. OPPERMANN. (*Compt. rend.* 21, 810; *J. pr. Chem.* 36, 445). Zur Erkennung der Strychninsalze (und des Strychnin's) dient das Verhalten gegen Chlorwasser, Salpetersäure, chromsaures Kali und Vitriolöl, Schwefelcyankalium und gegen Chlorquecksilber. S. oben, über die Grenzen der einzelnen Reactionen s. WORMLEY (*Sill. Am. J.* (2) 28, 216; *J. pr. Chem.* 80, 382).

Kohlensaures Strychnin. — Der durch kohlensaure Alkalien aus Strychninsalzen gefällte Niederschlag ist kohlensäurefrei, HOW, LANGLOIS (gegen PELLETIER u. CAVENTOU); aber durch Zerlegen von salzsaurem Strychnin mit kohlensaurem Silberoxyd wird wenig beständiges kohlensaures Strychnin erhalten. HOW. — Frisch gefälltes Strychnin löst sich leicht in wässriger Kohlensäure, PELLETIER u. CAVENTOU, diese Lösung setzt bei 0° nach einigem Stehen Krystalle ab, welche weder mit Säuren, noch bei 300° Kohlensäure entwickeln. LANGLOIS. (*N. Ann. Chim. Phys.* 48, 502; *Ann. Pharm.* 100, 374).

Strychnin verbindet sich mit *Metaphosphorsäure.* NICHOLSON u. ABEL.

Phosphorsaures Strychnin. — Halb-phosphorsaures Natron fällt aus Strychninsalzen körnig-krystallischen Niederschlag. v. PLANTA. — A. *Halb.* — Man digerirt die wässrige Lösung von B längere Zeit mit feingepulvertem Strychnin und reinigt die anschiessenden Krystalle durch 2- bis 3-maliges Umkrystallisiren. In der Mutterlauge bleibt viel Salz B. — Grosse rectanguläre Tafeln, oft so dünn, dass sie prächtig grün erscheinen. Röthet Lackmus nicht. Löst sich viel schwieriger in Wasser als B. — Die Krystalle verlieren bei 100° 17,6 Proc. = 18 At. Wasser (Rechn. = 17,45 Proc. HO). ANDERSON, auch im Vacuum neben Vitriolöl werden sie wasserfrei erhalten. NICHOLSON u. ABEL.

	Bei 121°.		Anderson.
84 C	504	65,79	66,51
4 N	56	7,31	
47 H	47	6,13	6,54
11 O	88	11,49	
PO^5	71	9,28	
$2(C^{42}N^2H^{22}O^4,HO),HO,PO^5$	766	100,00	

B. *Einfach.* — Man digerirt mässig verdünnte Phosphorsäure mit Strychnin, wo beim Erkalten strahlich vereinigte lange Nadeln anschiessen, die Lackmus röthen und sehr bitter schmecken. — Löst sich in 5 bis 6 Th. kaltem, in viel weniger heissem Wasser. — Verliert bei 127° (auch im Vacuum neben Vitriolöl, Nicholson u. Abel) 7,95 Proc. = 4 At. Wasser (Rechn. = 7,69 Proc. HO). Anderson (*Ann. Pharm.* 66, 55; *Qu. J. Chem. Soc.* 1, 55.)

	Getrocknet.		Regnault. Bei 140°.	Anderson.	
42 C	252	58,33	59,85	58,72	59,05
2 N	28	6,48			
25 H	25	5,78	5,85	5,96	5,97
7 O	56	12,97			
PO^5	71	16,44			
$C^{42}N^2H^{22}O^4,HO,PO^5,2HO$	432	100,00			

Regnault's Salz hielt wohl A beigemischt. Anderson.

Ein Doppelsalz von phosphorsaurem Strychnin mit phosphorsaurem Natron wird aus 1-fach-phosphorsaurem Natron und Strychnin nicht erhalten. Anderson.

Hydrothion-Strychnin. — In Wasser vertheiltes Strychnin liefert beim Durchleiten von Hydrothion eine farblose, sehr bittere Lösung, welche beim Verdunsten reines Strychnin lässt. Pelletier u. Caventou.

Unterschwefligsaures Strychnin. – Bildet sich beim Stehen einer Mischung von Strychnin, Weingeist und Hydrothion-Ammoniak an der Luft. — Grosse rhombische Platten. Neutral. Verliert bei 200° 3,91 bis 4,3 Proc. Wasser (2 At. = 4,3 Proc. HO). Löst sich in 114 Th. kaltem, in weniger heissem Wasser. H. How. (*Pharm. Centr.* 1855, 95).

	Bei 100°.		How. Mittel.
42 C	252	63,00	63,07
2 N	28	7,00	
24 H	24	6,00	5,93
8 O	64	16,00	
2 S	32	8,00	8,29
$C^{42}N^2H^{22}O^4,HO,S^2O^2+Aq$	400	100,00	

Schwefelsaures Strychnin. — A. *Einfach.* — Durch Sättigen von verdünnter Schwefelsäure mit fein gepulvertem Strychnin. Nicholson u. Abel. Kleine durchsichtige Würfel, Pelletier u. Caventou, grosse vierseitige Säulen. Nicholson u. Abel. Die Würfel werden an der Luft matt ohne merklichen Gewichtsverlust, sie schmelzen bei gelinder Wärme in ihrem Krystallwasser. Pelletier u. Caventou. Verliert bei 135° 13,08 Proc. Wasser =

7 At. (Rechn. = 14,1 Proc. HO.) REGNAULT. Neutral, NICHOLSON u. ABEL; linksdrehend, [α]r für das bei 40° getrocknete Salz = 25,58°. BOUCHARDAT. — Löst sich in weniger als 10 Th. PELLETIER u. CAVENTOU, in 48 Th. ABL., in etwa 50 Th. Wasser. BOUCHARDAT.

Das wasserfreie Salz ist viergliedrig. Octaëder mit basischer Fläche, Fig. 24. p : e = 102°3′; e : e′ = 92°30′; e : e″ = 155°54′; zwischen p und e noch Abstumpfungen durch ein zweites Octaëder, welches mit p 125°26′, mit e 156°37′ bildet. Spaltbar parallel p. DESCLOIZEAUX (*Compt. rend.* 44, 909; *Pogg.* 102, 474). RAMMELSBERG (*Krystall. Chemie* 380) beobachtete: p : e = 101°40′; e : e′ = 92°20′: e : e″ = 156°40′ und zwischen p und e Abstumpfungen durch ein stumpferes Octaëder, welches mit p etwa 160° bildet. — Das siebenfach-gewässerte Salz ist zweigliedrig, die einfachsten Formen wie Fig. 65. u : t = 107°14′; u : u = 145°30′; t : i = 137°48′; i : i oben 84°24′; zwischen u und t noch eine abstumpfende Säule, welche mit t 121°45′ macht. Die Kante i : i bisweilen zugeschärft durch 2 andere horizontale Prismen, von denen das eine mit t 118°40′, das andere 99°50′ bildet. Von dem Prisma u verschwinden oft zwei parallele Flächen, wodurch die Krystalle 2- und 1-gliedrig erscheinen. Flächen t stark entwickelt, so dass quadratische Tafeln mit zugeschärften Rändern entstehen. Glasglanz, auf t Perlglanz. SCHABUS (*Krystallgestalt.* 80).

Getrocknet.			LIEBIG. Bei 100°.	REGNAULT. Bei 130 – 205°.	NICHOLSON u. ABEL. Im Vacuum.
42 C	252	65,80	64,76	65,35	65,68
2 N	28	7,31			
23 H	23	6,01	5,99	6,10	6,17
5 O	40	10,44			
SO^3	40	10,44			10,44
$C^{42}N^2H^{22}O^4$,HO,SO^3	383	100,00			

B. *Zweifach.* — Aus A durch Zusatz von Schwefelsäure. Lange dünne sehr saure Nadeln. NICHOLSON u. ABEL.

			NICHOLSON u. ABEL.
42 C	252	58,33	58,73
2 N	28	6,48	
24 H	24	5,56	5,83
6 O	48	11,12	
2 SO^3	80	18,51	18,33
$C^{42}N^2H^{22}O^4$,2(HO,SO^3)	432	100,00	

Schwefelsaures Jodstrychnin. — Der durch 2-fach-Jodkalium in Strychninlösungen erzeugte braunrothe Niederschlag in schwefelsäurehaltigem Weingeist gelöst, liefert Krystalle von schwefelsaurem Jodstrychnin, welche das Licht polarisiren. DE VRY u. VAN DER BURG. Sternförmig gruppirte Säulen, im reflectirten Lichte schön grün, im durchfallenden tief blutroth, bei einiger Dicke ganz undurchsichtig. HERAPATH.

Ueberjodsaures Strychnin. — Durch Auflösen von Strychnin in warmer wässriger Ueberjodsäure werden farblose stark glänzende rechtwinkliche Säulen (6-seitige Säulen, durch 4-seitige Pyramiden beendigt, LANGLOIS) erhalten, die neben Vitriolöl verwittern, beim Erhitzen heftig verpuffen und sich ziemlich leicht in heissem Wasser und Weingeist lösen. Ihre wässrige Lösung bräunt sich beim Verdunsten an der Luft. BÖDEKER (*Ann. Pharm.* 71, 64). LANGLOIS (*N. Ann. Chim. Phys.* 34, 278; *Ann. Pharm.* 83, 174).

Jodsaures Strychnin. — Jodsäure erzeugt in wässrigen Strychninsalzen weder Färbung noch Niederschlag. v. PLANTA. Vergl. oben. Erhitzt man wässrige Jodsäure gelinde mit Strychnin, so färbt sich die Lösung auch bei Abwesenheit von Brucin weinroth und liefert nach dem Einengen lange Nadelbüschel, welche oberflächlich roth gefärbt und durch Waschen mit kaltem Wasser zu entfärben sind; sehr leicht löslich in Wasser. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 45, 275; *Pogg.* 20, 595). Neutralisirt man in warmem Wasser vertheiltes Strychninpulver mit nicht überschüssiger Jodsäure oder zerlegt jodsauren Baryt mit schwefelsaurem Strychnin, so werden lange platte perlglänzende Nadeln erhalten, mit 45,92 Proc. Kohle, 42,80 Jodsäure. PELLETIER.

Hydriod-Strychnin. — Jodkalium fällt aus Strychninsalzen dichten krystallischen Niederschlag. v. PLANTA. Durch Waschen des Niederschlages mit Wasser, Auflösen in Weingeist und Verdunsten werden glasglänzende, 4-seitige Nadeln erhalten. MERCK. Auch aus Strychnin und wässrigem Hydriod darzustellen, PELLETIER, doch muss die überschüssige Säure rasch ausgewaschen werden, da sonst Zersetzungsproducte entstehen. NICHOLSON u. ABEL. Weisse kleine Blättchen oder Nadeln, die im Vacuum nicht an Gewicht verlieren. Neutral und sehr bitter. Löst sich wenig in kaltem Wasser, viel reichlicher in Weingeist. PELLETIER.

	Krystalle.		PELLETIER.	NICHOLSON u. ABEL. Mittel.
42 C	252	54,62	55,08	54,60
2 N	28	6,07		
23 H	23	4,98		5,02
4 O	32	6,95		
J	127	27,38	26,12	27,12
$C^{42}N^2H^{22}O^4$,HJ	462	100,00		

Hydrobrom-Strychnin. — Man löst Strychnin in wässrigem Hydrobrom und lässt krystallisiren. NICHOLSON u. ABEL.

	Im Vacuum.		NICHOLSON u. ABEL.
42 C	252	60,72	60,83
2 N	28	6,74	
23 H	23	5,54	5,60
4 O	32	7,71	
Br	80	19,29	18,69
$C^{42}N^2H^{22}O^4$,HBr	415	100,00	

Ueberchlorsaures Strychnin. — Aus überchlorsaurem Baryt und schwefelsaurem Strychnin. — Kleine, farblose oder blassgelbe glasglänzende rhombische Säulen, die nach dem Trocknen bei 30° bei 170° undurchsichtig werden, 3,8 Proc. Wasser verlieren und in stärkerer Hitze verpuffen. — Löst sich wenig in kaltem Wasser, viel leichter in Weingeist. BÖDEKER (*Ann. Pharm.* 71, 62).

Krystalle.			BÖDEKER.
$C^{42}N^2H^{22}O^4$,HO	343	75,80	76,99
ClO^7	91,5	20,22	19,21
2HO	18	3,98	3,80
$C^{42}N^2H^{22}O^4$,HO,ClO^7 + 2Aq	452,5	100,00	100,00

Chlorsaures Strychnin. — Die rosenrothe Lösung von Strychnin in wässriger Chlorsäure setzt dünne kurze Säulen ab, oder gesteht bei Concentration völlig. — Aus der Lösung des Salzes fällt Jodsäure saures jodsaures Strychnin. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 45, 280).

Salzsaures Strychnin. — 100 Th. Strychnin nehmen 14,6 bis 15,02 Th. Salzsäuregas auf, LIEBIG, sie halten beim Ueberleiten von Salzsäuregas und Erhitzen auf 150° 10,67 Th. Salzsäure zurück. REGNAULT (1 At. = 10,93 Th. HCl). — Die Lösung von Strychnin in warmer wässriger Salzsäure gesteht beim Erkalten zur seidenartigen Nadelmasse. REGNAULT. — Neutral gegen Pflanzenfarben, NICHOLSON u. ABEL; linksdrehend, [α]r = 28,18°. Löst sich in etwa 50 Th. Wasser von 22°. BOUCHARDAT. — Die Nadeln verlieren bei 120°, auch im Vacuum neben Vitriolöl alles Krystallwasser, 7,17 Proc. = 3 At. betragend (Rechn. = 6,79 Proc. HO). NICHOLSON u. ABEL. Gegen GERHARDT, nach welchem das bei 100° getrocknete Salz erst bei 130° 4,81 Proc. = 2 At. Wasser abgiebt.

Getrocknet.			REGNAULT. Bei 130°.	GERHARDT. Bei 160°.	NICHOLSON u. ABEL. Mittel.
42 C	252	68,01	68,01	65,06	67,82
2 N	28	7,56	7,40		
23 H	23	6,20	6,77	6,94	6,43
4 O	32	8,65			
Cl	35,5	9,58	9,33		9,55
$C^{42}N^{2}H^{22}O^{4}$,HCl	370,5	100,00			

Flusssaures Strychnin. — Strychnin löst sich in Kieselflusssäure unter Ausscheidung von Kieselerde. — Die leicht erfolgende Lösung in warmer wässriger Flusssäure liefert Krystalle, die neben Kalkhydrat anhängende Flusssäure abgeben. — Farblose, grade rhombische Säulen von saurer Reaction, wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser und wenig löslich in Weingeist. — Verliert neben Vitriolöl 5,90 Proc. = 3 At. Wasser (Rechn. = 6,0 Proc.), wird dabei undurchsichtig, weich und klebend; bei 100° gehen 7,43 Proc. Wasser (4 At. = 8,0 Proc.) fort, nicht mehr bei 150°, bei stärkerer Hitze röthet sich das Salz und wird zerstört. ELDERHORST (*Ann. Pharm.* 74, 77).

Neben Vitriolöl.			ELDERHORST. Mittel.
42 C	252	59,61	59,33
2 N	28	6,61	
27 H	27	6,33	6,15
5 O	40	9,50	
4 F	75,2	17,95	
$C^{42}N^{2}H^{22}O^{4}$,4HF + Aq	422,2	100,00	

Auch den Gehalt an Strychnin und die Gewichtszunahme, welche Strychnin beim Verdunsten mit überschüssiger Flusssäure erleidet, fand ELDERHORST obiger Formel entsprechend.

Salpetersaures Strychnin. — Löst man Strychnin in warmer Salpetersäure, welche bis zu schwach saurem Geschmack verdünnt ist, so werden beim Erkalten schöne farblose Nadeln des salpetersauren Salzes erhalten; concentrirtere Salpetersäure erzeugt Zer-

setzungsproducte, aber kein saures Salz. NICHOLSON u. ABEL. — Seidenglänzende lange biegsame Nadelbüschel, sehr bitter, noch giftiger als reines Strychnin. Neutral. Wird etwas über 100° erhitzt gelb, bläht sich auf und zersetzt sich lebhaft ohne Lichtentwicklung. PELLETIER u. CAVENTOU. Linksdrehend, [α]r für das bei 40° getrocknete Salz = 29,25°. BOUCHARDAT. — Löst sich in 50 Th. kaltem Wasser, CAP u. GAROT, in 80 Th. von 18³/₄° ABL, in 2 Th. kochendem Wasser, WITTSTEIN. Löst sich in 60 Th. kaltem, 2 Th. kochendem Weingeist von 80 Proc. WITTSTEIN. Löst sich in 26 Th. Glycerin, 400 Th. fettem Oel. CAP u. GAROT. Löst sich nicht in Aether. PELLETIER u. CAVENTOU.

			REGNAULT. Bei 130°. Mittel.	ETTLING u. WILL.	NICHOLSON u. ABEL.
42 C	252	63,47	63,24	63,55	63,40
3 N	42	10,58	10,35		
23 H	23	5,79	5,89		5,85
10 O	80	20,16	20,52		
$C^{42}N^3H^{22}O^4,HO,NO^5$	397	100,00	100,00		

Phosphorantimonsäure (VII, 216) erzeugt in Strychninsalzen reichlichen gelbweissen käsigen Niederschlag, bei grosser Verdünnung tritt nur Trübung ein. SCHULZE. — *Phosphormolybdänsäure* (VI, 526) fällt Strychnin weissgelb, SONNENSCHEIN; *Metawolframsäure* fällt es noch bei grosser Verdünnung. SCHEIBLER (*J. pr. Chem.* 80, 204).

Chromsaures Strychnin. — A. *Einfach.* — Einfach-chromsaures Kali fällt aus neutralen Strychninsalzen amorphen Niederschlag, HORSLEY, nach ANDRÉ ein Gemenge von saurem Salz mit freiem Strychnin. — Der gelbbraune Niederschlag von der Mutterlauge befreit und in heissem Wasser gelöst, scheidet beim Erkalten schöne orangegelbe Nadeln ab, neutral, schwerlöslich in Wasser und Weingeist. NICHOLSON u. ABEL.

Bei 100°.			NICHOLSON u. ABEL.
$C^{42}N^3H^{22}O^4$	334	84,53	
HO,CrO^3	61,2	15,47	15,34
$C^{42}N^2H^{22}O^4,HO,CrO^3$	395,2	100,00	

B. *Saures.* — Essigsaures Strychnin wird durch freie Chromsäure, auch durch eine Mischung von 1 Th. 2-fach-chromsaurem Kali mit 14 Maass Wasser und 2 Maass Vitriolöl sehr vollständig gefällt, wobei verdünntere chromsaure Lösungen Gruppen kleiner Krystalle und Würfel, concentrirtere selbst mit sehr verdünnten Strychninlösungen sogleich goldfarbenen Niederschlag abscheiden, der sich am Lichte dunkler färbt. HORSLEY (*Pharm. J. Trans.* 16, 177; *J. pr. Chem.* 72, 312; *Inst.* 1856, 463; *Lieb. Kopp* 1856, 758). Lange orangerothe Nadeln, wenig löslich in Wasser. ANDRÉ (*N. J. Pharm.* 41, 341). Färbt sich mit Vitriolöl übergossen purpurroth. DE VRIJ u. VAN DER BURG.

Arsenigsaures Strychnin. — $C^{42}N^{2}H^{22}O^{4},HO,AsO^{3}$. Man erhitzt 12,38 Th. arseniger Säure mit 800 Th. Wasser und 10 Th. Salzsäure von 1,18 spec. Gew. zur Lösung, fügt 41,95 Th. Strychnin zu und lässt krystallisiren. Chiappero (*N. Br. Arch.* 115, 94). Da so salzsäurehaltige Krystalle anschiessen, so löst Cerrsoli (*N. J. Pharm.* (4) 1, 343) 3,3 Th. arsenige Säure in 3,12 Th. Kalihydrat und 40 Th. Wasser, vermischt bei 40° mit einer Lösung von 12 Th. Strychnin in 20 Th. Wasser und 2,65 Th. Vitriolöl, kocht, filtrirt heiss, wobei schwefelsaures Kali zurückbleibt, verdunstet das Filtrat und zieht mit absolutem Weingeist aus. — Mattweisse Würfel, die an der Luft verwittern; von bitterem metallischen Geschmack, ohne optische Wirkung. Löst sich in 35 Th. kaltem, 10 Th. kochendem Wasser, in Weingeist, weniger in Aether. Cerrsoli.

Arsensaures Strychnin. — $C^{42}N^{2}H^{22}O^{4},3HO,AsO^{5}+HO$. Aus der wässrigen Säure und Strychnin werden monokline Säulen erhalten, in 15 Th. kaltem, 5 Th. heissem Wasser, schwer in Weingeist und Aether löslich. — Bildet mit Morphin ein krystallisirbares Doppelsalz, auf 1 At. Arsensäure 1 At. jeder Base haltend. Chiappero.

Chlorzink-salzsaures Strychnin. — A. *Wasserfreies.* — Heisses weingeistiges Strychnin scheidet aus weingeistigem Chlorzink Zinkoxydhydrat, zugleich das Doppelsalz erzeugend, welches aus der längere Zeit gekochten und heiss filtrirten Flüssigkeit beim Erkalten krystallisirt. Versetzt man die kochende, durch Zinkoxydhydrat und mit demselben niedergerissenes Strychnin getrübte Flüssigkeit mit Salzsäure, bis sie klar geworden, so erstarrt sie beim Erkalten zum Krystallbrei desselben Salzes, welches man noch mit Weingeist wäscht. — Perlglänzende Blättchen, aus regelmässigen quadratischen Tafeln gebildet. Gräfinghoff.

		Lufttrocken oder bei 100°.		Gräfinghoff. Mittel.
42	C	252	57,47	57,37
2	N	28	6,39	6,21
23	H	23	5,25	5,27
4	O	32	7,30	7,57
	Zn	32,5	7,42	7,43
2	Cl	71	16,17	16,15
$C^{42}N^{2}H^{22}O^{4},HCl+ZnCl$		438,5	100,00	100,00

B. *Gewässertes.* — Wird aus der Mutterlauge von A bei freiwilligem Verdunsten, oder durch Vermischen von weingeistigem salzsauren Strychnin mit Chlorzink und freiwilliges Verdunsten erhalten. — Wasserhelle, glasglänzende Säulen, welche sich bei 130° trüben und bei 150° 3,90 Proc. Wasser (2 At. = 3,94 Proc. HO) verlieren. Gräfinghoff (*J. pr. Chem.* 95, 229).

				Gräfinghoff. Mittel.
42	C	252	55,21	55,20
2	N	28	6,14	6,10
25	H	25	5,47	
6	O	48	10,52	
	Zn	32,5	7,12	7,10
2	Cl	71	15,54	15,48
$C^{42}N^{2}H^{22}O^{4},HCl+ZnCl,2HO$		456,5	100,00	

Chlorcadmium-salzsaures Strychnin. $C^{42}N^2H^{22}O^4,HCl,CdCl$. — Weisse schimmernde Schuppen, lange Nadeln oder grosse durchsichtige Säulen. Verliert kein Wasser bei 100°. Löst sich wenig in kaltem und heissem Wasser. GALLETLY (*Edinb. n. Phil. J.* 4, 94; *Chem. Centr.* 1856, 607).

Schwefelsaures Kupferoxyd-Strychnin? — Durch Kochen von wässrigem Kupfervitriol mit Strychnin wird eine blassgrüne Flüssigkeit erhalten, welche beim Abdampfen sehr lange Nadeln liefert. PELLETIER u. CAVENTOU.

Strychnin entfärbt schwefelsaures Kupferoxydammoniak beim Kochen und bildet Krystalle von *Strychnin-Kupferoxyd*, die etwas Ammoniak halten. HORSLEY.

Jodquecksilber-Hydriod-Strychnin. — Jodquecksilberkalium fällt aus Strychninsalzen dichten weissen Niederschlag, der sich nicht in Salzsäure löst. v. PLANTA. DE VRIJ. Der Niederschlag ist gelbweiss, bleibend amorph. DELFFS. Durch Vermischen der Lösungen von 1 At. salzsaurem Strychnin, 3 At. Jodkalium und 1 At. Chlorquecksilber werden glänzende mikroskopische Krystalle von der Formel $C^{42}N^2H^{22}O^4,HJ + 2HgJ$ erhalten, welche sich nicht in kaltem und heissem Wasser, wenig in kochendem Weingeist lösen. GROVES (*Chem. Soc. Quart. J.* 11, 97; *Chem. Centr.* 1858, 890).

Bromquecksilber-Hydrobrom-Strychnin wird wie die Jodverbindung, aber unter Anwendung von Bromkalium erhalten. GROVES.

Chlorquecksilber mit Strychnin. — Aus der Lösung von Strychnin in wässrigem Weingeist fällt Chlorquecksilber weissen krystallischen Niederschlag, unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether. NICHOLSON u. ABEL.

			NICHOLSON u. ABEL.
42 C	252	41,64	41,52
2 N	28	4,63	
22 H	22	3,63	3,77
4 O	32	5,29	
2 Cl	71	11,73	11,74
2 Hg	200	33,08	33,12
$C^{42}N^2H^{22}O^4,2HgCl$	605	100,00	

Chlorquecksilber mit schwefelsaurem Strychnin. — Durch Auflösen der vorigen Verbindung in Schwefelsäure als unvollkommen krystallische Masse zu erhalten. NICHOLSON u. ABEL.

			NICHOLSON u. ABEL.
$C^{42}N^2H^{22}O^4$	334	51,09	
HO,SO^3	49	7,49	7,27
2HgCl	271	41,42	
$C^{40}N^2H^{22}O^4,HO,SO^3 + 2HgCl$	654	100,00	

Chlorquecksilber fällt Hydriod-Strychnin. CAILLOT.

Chlorquecksilber-salzsaures Strychnin. — Aus salzsaurem Strychnin (aus schwefelsaurem und salpetersaurem erst nach Zusatz von Kochsalz) fällt Chlorquecksilber dichten, milchig pulvrigen Niederschlag, der bald gallertartig und auf Zusatz von Salzsäure oder

Salmiak ohne sich zu lösen zur Nadelmasse wird. v. PLANTA. Wird auch durch Auflösen von Chlorquecksilber-Strychnin in Salzsäure gebildet. Löst sich schwierig in Wasser, leicht in Weingeist, daraus krystallisirend. NICHOLSON u. ABEL.

			NICHOLSON u. ABEL.
42 C	252	39,27	39,28
2 N	28	4,36	
23 H	23	3,58	3,88
4 O	32	4,98	
3 Cl	106,5	16,61	16,59
2 Hg	200	31,20	31,38
$C^{42}N^2H^{22}O^4$,HCl + 2HgCl	641,5	100,00	

Mit *salpetersaurem Quecksilberoxydul* bildet Strychnin eine schwerlösliche Verbindung. NICHOLSON u. ABEL.

Weingeistiges *salpetersaures Silberoxyd* fällt aus weingeistigem Strychnin eine krystallische Verbindung, welche gleiche Atome Salpetersäure, Silberoxyd und Strychnin hält. REGNAULT.

Mit *Einfach-Chlorplatin* bildet Strychnin eine schwerlösliche Verbindung. NICHOLSON u. ABEL.

Zweifach-Chlorplatin-salzsaures Strychnin. — Chlorplatin fällt aus salzsaurem Strychnin gelbweissen Niederschlag, ROBINET, der sich kaum in Wasser und Aether, schwierig in kochendem wässrigen Weingeist löst und daraus in musivgoldartigen Schuppen anschiesst. — Löst sich unter Zersetzung in conc. Salpetersäure, NICHOLSON u. ABEL, nicht merklich in Salzsäure. v. PLANTA.

Bei 100°.			LIEBIG.	GERHARDT.	NICHOLSON u. ABEL. Mittel.
42 C	252	46,65		47,39	46,69
2 N	28	5,18			
23 H	23	4,26		4,53	4,44
4 O	32	5,92			
Pt	98,7	18,27	17,82	17,85	18,16
3 Cl	106,5	19,72			
$C^{42}N^2H^{22}O^4$,HCl,PtCl²	540,2	100,00			

Chloriridnatrium fällt aus Strychninsalzen rothbraunen Niederschlag, der sich nicht erheblich in Salzsäure löst. v. PLANTA.

Chlorpalladium-salzsaures Strychnin. — Aus salzsaurem Strychnin fällt Chlorpalladium braune Flocken, die sich in Wasser und Weingeist lösen und beim Abkühlen in dunkelbraunen Nadeln anschiessen. NICHOLSON u. ABEL.

Bei 100°.			NICHOLSON u. ABEL. Mittel.
$C^{42}N^2H^{22}O^4$,HCl,Cl	406,0	88,41	
Pd	53,3	11,59	11,50
$C^{42}N^2H^{22}O^4$,HCl,PdCl	459,3	100,00	

Chlorgold-salzsaures Strychnin. — Wird durch Dreifach-Chlorgold aus Strychninsalzen als citrongelber Niederschlag gefällt,

welcher sich sehr wenig in Wasser (nicht in Salzsäure, v. PLANTA), leicht in Weingeist und nicht in Aether löst. LAROCQUE u. THIBIERGE. Der Niederschlag scheidet in kochendem Wasser Gold aus, aus Weingeist wird er in hellorangefarbenen Krystallen erhalten. NICHOLSON u. ABEL.

	Bei 100°.		NICHOLSON u. ABEL. Mittel.
42 C	252	37,41	37,33
2 N	28	4,15	
22 H	22	3,42	3,55
4 O	32	4,75	
Au	196,7	29,19	29,15
4 Cl	142	21,08	
$C^{42}N^2H^{22}O^4,HCl,AuCl^3$	673,7	100,00	

Blausaures Strychnin. — Die leicht erfolgende Lösung von Strychnin in wässriger Blausäure lässt beim Verdunsten blausäurefreies Strychnin. PELLETIER u. CAVENTOU.

Einfach-Cyaneisen-blausaures Strychnin. — A. *Mit 1 At. Cyaneisen.* — Scheidet sich beim Vermischen der kalt gesättigten Lösungen von Blutlaugensalz und neutralem Strychninsalz in fast farblosen Nadeln aus. Aus verdünnteren Lösungen werden zolllange, blassgelbe, rechtwinklich-4-seitige Säulen erhalten, deren Enden durch 2 gegen die Kanten gerichtete Flächen zugeschärft sind. Hygroskopisch. — Löst sich wenig in kaltem Wasser und Weingeist, reichlicher in heissem, die wässrige Lösung scheidet beim Kochen Strychnin aus, färbt sich gelb und lässt Anderthalb-Cyaneisen-blausaures Strychnin auskrystallisiren. — Verliert bei 100° 6 At. = 6,12 Proc. Wasser (Rechn. = 6,37 Proc.), dann auch Blausäure. BRANDIS.

	Neben Chlorcalcium.		BRANDIS. Mittel.
90 C	540	63,68	64,38
7 N	98	11,56	
54 H	54	6,37	6,51
16 O	128	15,09	
Fe	28	3,30	3,36
$2(C^{42}N^2H^{22}O^4,HCy),FeCy+8Aq$	848	100,00	

B. *Mit 1 At. Strychnin und 2 At. Cyaneisen.* — Der durch weingeistige Eisenblausäure in weingeistigem Strychnin entstehende Niederschlag löst sich anfangs beim Umschütteln, auch lässt die klare Mischung das Salz A auskrystallisiren; aber fügt man Eisenblausäure bis zur sauren Reaction zu, so fällt B als amorpher saurer Niederschlag zu Boden, den man mit Weingeist und Wasser wäscht und neben Vitriolöl trocknet. Dieselbe Verbindung wird auch beim Vermischen von Eisenblausäure mit Anderthalb-Cyaneisen-blausaurem Strychnin erhalten. — Nach dem Trocknen luftbeständig, aber zerlegt sich leicht in Berührung mit Wasser, besonders beim Erwärmen unter Bildung von freier Blausäure, eines blauen Niederschlages und von Anderthalb-Cyaneisen-blausaurem Strychnin. Wird durch Säuren langsam unter Abscheidung von

Berlinerblau, durch Kalilauge unter Ausscheidung von amorphen weissen Flocken zerlegt. — Löst sich nicht in Wasser und Weingeist. Verliert bei 100° 3,08 Proc. Wasser (2 At. = 3,5 Proc.) und zersetzt sich dann. Brandis.

	Neben Vitriolöl.		Brandis. Mittel.
48 C	288	56,02	56,27
5 N	70	13,62	
28 H	28	5,44	5,86
9 O	72	14,03	
2 Fe	56	10,89	9,98
$C^{42}N^{2}H^{22}O^{4}$,HCy+2FeCy+8Aq	514	100,00	

Brandis nimmt 1 At. Blausäure mehr an, nach obiger Formel würde die Verbindung dem Ferrocyaneisenkalium (IV, 381) entsprechen. Kr.

Anderthalb-Cyaneisen-blausaures Strychnin. — Wird aus dem vorigen Salz (VII, 1891 unten), auch durch Kochen von Strychnin mit Wasser und Berlinerblau, oder durch Vermischen von heiss gesättigtem wässrigen Strychninsalz mit rothem Blutlaugensalz erhalten. Man entfernt freies Strychnin durch Weingeist und wäscht noch mit kaltem Wasser. — Kleine, lebhaft glänzende, goldgelbe Säulen. Sehr hygroskopisch. Löst sich sehr schwierig in Wasser und wird bei längerem Kochen damit unter Freiwerden von Blausäure, Ausscheidung von Eisenoxyd und Strychnin zersetzt. Scheidet mit Kali und Ammoniak Strychnin aus, mit Eisenoxydulsalzen Berlinerblau; Eisenoxydsalze bilden klar blaue Lösung, aus der sich allmählich Flocken von Berlinerblau absetzen. — Die Krystalle verlieren im Vacuum neben Vitriolöl 1,82 Proc. (3 At. = 2,04 Proc.), bei 100° im Ganzen 3,86 Proc. (6 At. = 4,06 Proc.), bei 136° = 4,78 Proc. (8 At. = 5,43 Proc.) Wasser, färben sich dann grün und bei 200° schwarz. Brandis.

	Krystalle.		Brandis.		Bei 136°.		Brandis.
138 C	828	62,48	63,23	138 C	828	66,08	
12 N	168	12,68		12 N	168	13,41	12,94
81 H	81	6,11	6,38	73 H	73	5,83	
24 O	192	14,48		16 O	128	10,21	
2 Fe	56	4,25	4,11	2 Fe	56	4,47	4,44
	1325	100,00			1253	100,00	
$(3C^{42}N^{2}H^{22}O^{4}$,HCy) + $Fe^{2}Cy^{3}$ + 12Aq				$3(C^{42}N^{2}H^{22}O^{4}$,HCy) + $Fe^{2}Cy^{3}$ + 4Aq			

Cyanquecksilber-Strychnin. — Wird aus weingeistigem Strychnin durch überschüssiges Cyanquecksilber gefällt. — Kleine Säulen, welche sich etwas in Wasser und Weingeist, nicht in Aether lösen. Nicholson u. Abel.

	Bei 100°.		Nicholson u. Abel.
46 C	276	47,08	46,96
4 N	56	9,59	
22 H	22	3,75	3,78
4 O	32	5,46	
2 Hg	200	34,12	34,16
$C^{46}N^{2}H^{22}O^{4}$,2HgCy	586	100,00	

Hydriod-Strychnin wird durch *Cyanquecksilber* gefällt. Caillot.

Cyanquecksilber-salzsaures Strychnin. — A. *Mit 1 At. Cyanquecksilber.* — Vermischt man heisse wässrige sehr verdünnte Lösungen von salzsaurem Strychnin und Cyanquecksilber, so scheiden sich nach kurzem Stehen viele Nadeln aus, nacheinander mit Wasser und Weingeist zu waschen. — Farblose, gut ausgebildete Krystalle, in heissem Wasser und Weingeist löslich. KOHL u. SWOBODA (*Wien. Acad. Ber.* 9, 252; *Ann. Pharm.* 83, 339).

	Krystalle.		Nicholson u. Abel.	Kohl u. Swoboda.
44 C	264	53,18	52,53	53,87
3 N	42	8,46		
23 H	23	4,63		4,72
Cl	35,5	7,13		
Hg	100	20,14	20,20	19,72
4 O	32	6,46		
$C^{42}N^2H^{22}O^4$,HCl + HgCy	496,5	100,00		

B. *Mit 4 At. Cyanquecksilber.* — Wurde von BRANDIS, wie A später von NICHOLSON u. ABEL erhalten. Weisse perlglänzende rectanguläre Tafeln und Säulen. BRANDIS.

	Krystalle.		Brandis.
50 C	300	34,32	34,76
6 N	84	9,60	
23 H	23	2,63	
Cl	35,5	4,05	
4 Hg	400	45,74	45,25
4 O	32	3,66	
$C^{42}N^2H^{22}O^4$,HCl + 4HgCy	874,5	100,00	

Hydrocyan- und Cyanplatin-Strychnin. — Aus wässrigem salpetersauren Strychnin fällt Platincyankalium reichlichen weissen Niederschlag, der sich rasch in Blättchen verwandelt. — Wird aus Weingeist in kurzen Nadelbüscheln und vierseitigen Säulen erhalten. — Löst sich leicht in kochendem Weingeist. — Verliert sein Krystallwasser bei 120°. SCHWARZENBACH. (*Pharm. Viertelj.* 8, 518.)

	Krystalle.		Schwarzenbach.
$C^{42}N^2H^{22}O^4$,HCy^2	387	76,84	
Pt	98,7	19,59	19,41
2HO	18	3,57	3,5
$C^{42}N^2H^{22}O^4$,HCy,PtCy+2Aq.	503,7	100,00	

Schwefelblausaures Strychnin. — Wässrige Strychninsalze scheiden auf Zusatz von Schwefelcyankalium dichten krystallischen Niederschlag ab, welcher beim Erhitzen verschwindet, beim Erkalten in Form langer seidenglänzender Nadeln wiedererscheint. ARTUS. v. PLANTA. Der aus verdünnter salzsaurer Lösung gefällte Niederschlag erscheint bei 250-facher Vergrösserung in platten Nadeln, an einem Ende abgestumpft oder durch einen spitzen Winkel beendigt, zuweilen isolirt, zuweilen zu unregelmässigen Gruppen vereinigt. ANDERSON (*N. J. Pharm.* 13, 443). Luftbeständig, neutral; schmeckt bitter und stechend. Schmilzt bei schwachem Erhitzen,

erstarrt krystallisch und lässt bei stärkerem Erhitzen aufgeblähte Kohle. — Löst sich kaum in kaltem Wasser, leichter in solchem von 70°, Artus; löst sich nach Lepage auch in kaltem Wasser, aber nicht in solchem, welches Schwefelcyankalium hält. Löst sich sehr leicht in Weingeist, durch Wasser krystallisch fällbar, Artus, nicht in Aether. Artus (*J. pr. Chem.* 3, 320; 8, 253), Henry (*J. Pharm.* 24, 194), Lepage (*J. Pharm.* 26, 140), Winckler (*Repert.* 53, 397).

Aus weingeistigem Strychnin und nicht zu verdünnter Schwefelblausäure werden wasserhelle Nadeln erhalten, die bei 110° bis 120° nicht schmelzen und nicht an Gewicht verlieren. Dollfuss (*Ann. Pharm.* 65, 215).

	Krystalle.		Dollfuss.	Nicholson u. Abel.
44 C	264	67,17	67,70	66,93
3 N	42	10,69		
23 H	23	5,85	6,39	5,92
2 S	32	8,14		
4 O	32	8,15		
$C^{42}N^2H^{22}O^4,C^2NHS^2$	393	100,00		

	Oder.		Dollfuss.	Nicholson u. Abel.
$C^{42}N^2H^{22}O^4$	334	84,98		84,86
C^2NHS^2	59	15,02	14,45	14,96
$C^{42}N^2H^{22}O^4,C^2NHS^2$	393	100,00		99,82

Nitroprussidnatrium fällt Strychninsalze krystallisch, Neubauer, (*Anal. Zeitschr.* 1, 515), es fällt sie nicht, noch färbt es sie beim Eindampfen. Werther (*J. pr. Chem.* 89, 498). Vergl. VII, 1878.

Essigsaures Strychnin. — Das neutrale Salz krystallisirt schwierig, das saure Salz leicht. Pelletier u. Caventou. — Löst sich nach Abel in 96 Th. Wasser, nach Schlimpert (*N. Jahrb. Pharm.* 13, 248) in 15,1 Th. Chloroform.

Oxalsaures Strychnin. — A. *Halb.* — Durch Neutralisiren von Oxalsäure mit Strychnin. Nicholson u. Abel. Wird auch durch Kochen von Strychnin mit wässriger Parabansäure und Erkälten des Filtrats erhalten, wobei kein oxalursaures Salz anschiesst. Elderhorst. — Lange platte Nadeln, neutral gegen Pflanzenfarben. Wird bei 100° weiss und verliert 9,88 Proc. = 9 At. Wasser (Rechn. = 9,65 Proc.) Elderhorst (*Ann. Pharm.* 74, 83).

	Bei 100°.		Elderhorst.	Oder.			Nicholson u. Abel.
88 C	528	69,66	69,20				
4 N	56	7,39		$2C^{42}N^2H^{22}O^4$	668	88,13	87,98
46 H	46	6,07	6,56				
16 O	128	16,88		$C^4H^2O^8$	90	11,87	11,86
$2C^{42}N^2H^{22}O^4,C^4H^2O^8$	758	100,00			758	100,00	99,84

B. *Einfach.* — Aus A und freier Oxalsäure. Reagirt sauer. Nicholson u. Abel.

			Nicholson u. Abel.
$C^{42}N^2H^{22}O^4$	334	78,77	78,69
$C^4H^2O^8$	90	21,23	20,82
$C^{42}N^2H^{22}O^4,C^4H^2O^8$	424	100,00	99,51

Mellithsaures Strychnin. — Wird beim Vermischen von weingeistigem Strychnin mit weingeistiger Mellithsäure als krystallischer Niederschlag erhalten, nach dem Trocknen blendendweiss und schimmernd. — Krystallisirt aus Wasser in seidenglänzenden büschelförmig geordneten Säulen. Verliert bei 100 1,2, bei 120° 1,7 Proc. Wasser, hält (getrocknet?) 20,39 Proc. hypoth. tr. Mellithsäure. — Löst sich in 1500 Th. kaltem, in 650 Th. kochendem Wasser, durchaus nicht in Weingeist. Karmrodt (*Ann. Pharm.* 81, 170).

Tartersaures Strychnin. — Vergl. VII, 1643. Die Salze, welche Strychnin mit Tartersäure und Antitartersäure bildet, zeigen nicht denselben Wassergehalt, auch verschiedenes Verhalten beim Erhitzen und verschiedene Löslichkeit. Pasteur.

A. *Rechtstartersaures.* — a. *Halb.* — Die Lösung von 2 At. Strychnin mit 1 At. Weinsteinsäure in Wasser liefert schöne Krystalle, welche bei 100° 14,3 Proc. Wasser, dann bis 170° nichts mehr verlieren und sich bei 190° schwach färben. Pasteur. Durch Neutralisiren von Tartersäure oder von wässrigem Weinstein mit Strychnin werden neutrale zolllange glänzende Nadeln erhalten, welche an der Luft verwittern, bei 130° wasserfrei werden und sich leicht in Wasser und Weingeist lösen. Arppe (*J. pr. Chem.* 53, 331).

Krystalle.			Arppe.	
$2C^{42}N^2H^{22}O^4,C^8H^6O^{12}$	818	91,91		
8 HO	72	8,09	7,59	7,76
$2C^{42}N^2H^{22}O^4,C^8H^6O^{12}+8Aq$	890	100,00		

7 At. Wasser sind 7,19 Proc., Pasteur's Bestimmung würde 15 At. (Rechn. = 14,43 Proc.) entsprechen. — Das getrocknete Salz hält 81,40 Proc. Strychnin (Rechn. = 81,66 Proc.). Nicholson u. Abel.

b. *Einfach.* — Man löst Strychnin in überschüssiger Tartersäure. Feine glänzende Nadeln, die sich in Wasser lösen. Luftbeständig, reagirt sauer. Verliert nach Arppe bei 125°, nach Pasteur schon bei 100° alles Krystallwasser, dann bis 170° nichts mehr, aber färbt sich bei dieser Temperatur. Bleibt in absolutem Weingeist durchsichtig, ohne sich zu lösen. Pasteur. Beim Kochen von Strychnin mit Weinsteinlösung bildet sich nach Nicholson u. Abel dieses Salz.

Nadeln.			Arppe.	Pasteur.
$C^{42}N^2H^{22}O^4$	334	62,08		
$C^8H^6O^{12}$	150	27,88		
6 HO	54	10,04	10,1	10,3
$C^{42}N^2H^{22}O^4,C^8H^6O^{12}+6Aq$	538	100,00		

Das trockne Salz hält 68,74 Proc. Strychnin (Rechn. = 69,00 Proc.). Nicholson u. Abel.

B. *Antitartersaures Strychnin.* — Das *halbsaure* Salz verliert bei 100° 7,8 Proc. Wasser, nicht mehr bis 200° und färbt sich erst bei letzterer Temperatur langsam und schwächer wie das rechtstartersaure. — Das *einfach-saure* verliert bei 100° alles Krystallwasser schneller als das rechtstartersaure, 10,3 Proc. betragend. Es färbt sich langsamer als dieses bei 170° und wird mit absolutem Weingeist übergossen undurchsichtig. PASTEUR (*N. Ann. Chim. Phys.* 38, 437).

Tartersaures Antimonoxyd-Strychnin. — Wird wie das entsprechende Chinidinsalz (VII, 1724, 2) erhalten. Blättrige Tafeln oder sehr zerbrechliche Nadeln. Löst sich schwierig in Wasser. STENHOUSE (*Ann. Pharm.* 129, 25).

	Bei 100°.		STENHOUSE.
50 C	300	48,44	48,70
2 N	28	4,52	
27 H	27	4,36	4,39
18 O	144	23,26	
Sb	120,3	19,42	19,62
$C^{42}N^2H^{22}O^4,HO,SbO^3,C^8H^4O^{10}$	619,3	100,00	

Krokonsaures Strychnin krystallisirt aus Weingeist in kleinen gelben Nadeln, löslich in Wasser und Weingeist. — *Rhodizonsaures Strychnin* ist hyacinthroth, mit rothgelber Farbe in Wasser und Weingeist löslich. HELLER.

Pikrinsaures Strychnin. — Weingeistige Pikrinsäure fällt aus weingeistigem Strychnin gelben Niederschlag, aus heissen Lösungen werden beim Erkalten schön gelbe Krystalle erhalten. KEMP (*Repert.* 71, 164).

Mit *Pikrotoxin* bildet Strychnin eine Verbindung. (S. beim Brucin). PELLETIER u. COUERBE.

Hippursaures Strychnin. — Kocht man überschüssiges Strychnin mit heiss gesättigter wässriger Hippursäure, so liefert das Filtrat beim Erkalten keine Krystalle, aber beim Verdunsten einen Syrup und später eine durchsichtige amorphe Masse, die nach Monaten fest und weiss wird und dann aus mikroskopischen, zu Warzen vereinigten Nadeln besteht. ELDERHORST (*Ann. Pharm.* 74, 77).

Gallussäure fällt essigsaures Strychnin nicht. PFAFF. — *Gerbsäure*, Gallustinctur und Galläpfelaufguss fällen aus Strychninsalzen dichte Niederschläge, PFAFF, HENRY, die durch wenig Salzsäure dichter werden und sich auch in viel Salzsäure nicht lösen. v. PLANTA. — Gegen *Oelsäure* und *Margarinsäure* verhält sich Strychnin wie Chinin (VII, 1716). ATTFIELD. TRIPIER. — Auf *Zucker*, *Gummi* und *Stärkmehl* wirkt es nicht ein. PELLETIER u. CAVENTOU.

Betuloretinsaures Strychnin. — Salpetersaures Strychnin fällt aus dem Natronsalz einen Niederschlag, welcher beim Waschen krystallisch wird, sich in Weingeist löst und beim Verdunsten als gelbes Harz zurückbleibt. KOSMANN (*N. J. Pharm.* 26, 204).

Strychnin löst sich in 240 Th. *Weingeist* von 20° B., doch nicht in absolutem Weingeist. MERCK. Löst sich in 120 Th. kaltem, 10 Th. kochendem Weingeist von 80 Proc. WITTSTEIN. — Löst

sich nicht in *Aether*, Pelletier u. Caventou, Merck; in 300 Th. *Glycerin*. Cap u. Garot. — Löst sich nach M. Pettenkofer in 5, nach Schlimpert in 7 Th. *Chloroform*. — Löst sich in *Benzol*, Mansfield, in kaltem *Kreosot* und in kaltem *Picamar*, Reichenbach; leicht in *flüchtigen Oelen*, aus der warm gesättigten Lösung krystallisirt ein Theil beim Erkalten. Pelletier u. Caventou. — Löst sich nach M. Pettenkofer in 100 Th. *Olivenöl*, nach Cap u. Garot in 200 Th., nach Pelletier u. Caventou nur spurweis in *fetten Oelen*.

Anhang zu Strychnin.

Strychnochromin. — Ein harziger gelber Farbstoff aus den Flechten der unächten Angustura, auch aus denen, welche auf der Rinde von *Strychnos Pseudochina* sitzen, sowie aus *Upas Tieuté*. — Man zieht die Flechten mit Aether, dann mit Weingeist aus, verdunstet die weingeistige Tinctur, kocht den Rückstand wiederholt mit Wasser aus, welches Extractivstoffe löst und das Gelb zurücklässt. — Rothgelbes, geschmackloses Pulver, nicht giftig. Löst sich in conc. Salpetersäure mit schön grüner Farbe, die durch Verdünnen mit Wasser verschwindet, beim Einengen wiedererscheint, durch Hydrothion, salzsaures Zinnoxydul und Eisenvitriol wieder gelb wird. Auch fällt conc. Salpetersäure aus weingeistigem Strychnochromin grünen Niederschlag, der beim Waschen mit Wasser seine Farbe verliert. — Vitriolöl grünt das Strychnochromin, conc. Kalilauge zersetzt es. — Es löst sich kaum in kochendem Wasser und verdünnten Alkalien, in Essigsäure, durch Alkalien fällbar, leicht in Weingeist mit rothgelber Farbe, sehr wenig in Aether und flüchtigen Oelen. Pelletier (*J. Pharm*. 5, 546; *N. Tr*. 4, 2, 221). Pelletier u. Caventou (*Ann. Chim. Phys*. 26, 54).

Dem aus *Nux vomica*, *Faba St. Ignatii* und *Upas Tieuté* dargestellten Strychnin hängt ein *gelber Farbstoff* hartnäckig an. Er bleibt gelöst, wenn man das wässrige Extract des Upas mit Bittererde fällt und wird durch Abdampfen als gelbes Extract erhalten. Dieses färbt sich mit conc. Salpetersäure lebhaft roth, es löst sich leicht in Wasser und Weingeist und wird nicht durch Bleizucker gefällt. Pelletier u. Caventou.

Gepaarte und vom Strychnin abgeleitete Verbindungen.

Oxystrychnin.

$C^{42}N^2H^{22}O^{12}$.

Schützenberger. *Compt. rend*. 47, 79; *Instit*. 1858, 239; *J. pr. Chem*. 75, 122; *Chem. Centr*. 1858, 677; *Ann. Pharm*. 108, 349; *Lieb. Kopp* 1858, 373.

Man kocht wässriges schwefelsaures Strychnin mit salpetrigsaurem Kali, so lange noch Stickgas entweicht, und fällt die hellgelbe Flüssigkeit mit Ammoniak. Aus der Lösung der hellgelben Flocken in kochendem Weingeist werden nacheinander gelbe Krystalle von Oxystrychnin und rothe von Bioxystrychnin erhalten.

Grosse orangegelbe durchsichtige anscheinend rectanguläre Säulen mit abgestumpften Kanten. Weniger bitter als Strychnin. — Zersetzt sich bei 300°, ohne vorher Wasser zu verlieren; schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech und brennt mit glänzender Flamme. — Löst sich in Weingeist, nicht in Wasser; das Platindoppelsalz hält 16,1 Proc. Platin (Rechn. für $C^{42}N^2H^{22}O^{12}$,HCl,PtCl^2 = 16,2 Proc. Pt).

	Bei 250°.		Schützenberger.
42 C	252	62,37	62,50
2 N	28	6,93	7,05
28 H	28	6,93	7,06
12 O	96	23,77	23,39
$C^{42}N^{2}H^{28}O^{12}$	404	100,00	100,00

Bioxystrychnin.

$C^{42}N^{2}H^{28}O^{14}$.

Schützenberger. *Liter. u. Darst.* VII, 1897.

Bittere orangerothe Säulen, die sich bei 300° zersetzen ohne vorher Wasser zu verlieren. — Löst sich nicht in Wasser, in Weingeist reichlicher als Oxystrychnin und in Aether. — Das Platindoppelsalz hält 15,65 Proc. Platin, der Formel $C^{42}N^{2}H^{28}O^{14},HCl,PtCl^{2}$ entsprechend (Rechn. = 15,8 Proc. Pt).

			Schützenberger.
42 C	252	60,00	59,76
2 N	28	6,66	6,52
28 H	28	6,66	6,85
14 O	112	26,68	26,87
$C^{42}N^{2}H^{28}O^{14}$	420	100,00	100,00

Formestrychnin.

$$C^{44}N^{2}H^{24}O^{4} = C^{42}N^{2}H^{21}(C^{2}H^{3})O^{4}.$$

C. Stahlschmidt. *Pogg.* 108, 513; *Ausz. Chem. Centr.* 1860, 196; *Repert. Chim. pure* 2, 135; *Lieb. Kopp* 1859, 395.

Methylstrychnin. — Nur in Verbindung mit Wasser und Säuren zu erhalten.

Man übergiesst feingepulvertes Strychnin mit etwas überschüssigem Jodformafer, vervollständigt die anfangs unter Freiwerden von Wärme vor sich gehende Vereinigung durch mehrstündiges schwaches Erwärmen, destillirt den überschüssigen Jodformafer ab, und löst den Rückstand in Wasser, wobei etwa unverändertes Strychnin ungelöst bleibt und beim Erkalten Hydriod-Formestrychnin krystallisirt. Aus diesen ist das Formestrychnin in zweierlei Weisen zu scheiden.

a. Man rührt die Hydriodverbindung mit 3 bis 4 Th. kalten Wassers und mit Silberoxyd an, filtrirt vom Jodsilber ab und verdunstet zum Syrup, aus dem sich Krystalle von Formestrychninhydrat scheiden, während die dunkle Mutterlauge nicht mehr krystallisirt; daher man besser: b. die Hydriodverbindung mit der richtigen Menge schwefelsauren Silberoxyds zerlegt, vom Jodsilber scheidet und mit Barytwasser vermischt zur Trockne verdunstet. Aus der Lösung des Rückstandes krystallisirt beim Verdunsten unter violetter, dann olivengrüner Färbung der Mutterlauge gewässertes Formestrychninhydrat (s. unten), aus welchem durch Trocknen bei 130 bis 140° *Formestrychninhydrat* erhalten wird.

Bei 130 bis 140°.			Stahlschmidt.
44 C	264	72,13	71,79 bis 73,07
2 N	28	7,65	7,01 „ 7,61
26 H	26	7,10	7,41 „ 7,67
6 O	48	13,12	
$C^{42}N^2H^{21}(C^2H^3)O^4+2HO$	366	100,00	

Stahlschmidt nimmt 1 At. Wasser weniger an, seine Formel $C^{44}N^2H^{25}O^5$ verlangt 73,96 Proc. C, 7,84 N, 7,00 H und 11,20 O.

Zersetzungen. 1. Entwickelt beim *Erhitzen* weisse Dämpfe, schmilzt, färbt sich dunkler und verbrennt mit russender Flamme, Kohle lassend. — 2. Färbt sich mit *Vitriolöl* erst beim Erhitzen gelb und braun. — 3. Die mit *2-fach-chromsaurem Kali* vermischte Lösung von Formestrychnin scheidet auf Zusatz von 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure braunrothen Niederschlag aus, oder färbt sich bei mehr Wasser blutroth bis violett. — 4. *Chlor* verändert wässriges Formestrychnin nicht sichtbar. — 5. Wird durch *chlorsaures Kali* und Vitriolöl nicht verändert, Wasser färbt das Gemenge sogleich blutroth. — 6. Die gelbrothe Lösung von Formestrychnin in conc. *Salpetersäure* entfärbt sich beim Erhitzen unter Freiwerden von Salpetergas, vielleicht auch von Salpetrigformester; sie scheidet mit Wasser viel weisse Flocken ab und färbt sich mit Einfach-Chlorzinn dunkelroth.

Wässriges Formestrychnin, besonders das aus der Hydriod-Verbindung durch Silberoxyd geschiedene, färbt sich beim Verdunsten dunkelweinroth bis olivengrün und scheidet schwarzes Harz ab, welches sich in Säuren unter Entwicklung von Kohlensäure zur dintenartigen Flüssigkeit löst und durch Kalilauge wieder gefällt wird. Erhitzt man es mit conc. Salpetersäure, so entweichen Stickoxydgas und Kohlensäure, aus der erkalteten Flüssigkeit scheidet sich eine braune Masse, deren Lösung in kochendem Wasser beim Erkalten ein gelbes Pulver absetzt. Dasselbe gelbe Pulver wird durch Wasser aus der salpetersauren Mutterlauge gefällt; es löst sich in kochendem Wasser und Weingeist, verpufft beim Erhitzen schwach, bräunt sich mit Kalilauge oder Ammoniak und löst sich theilweis, worauf Säuren die Farbe wiederherstellen. Aus seiner mit Salzsäure versetzten Lösung fällt Chlorplatin gelben Niederschlag, bei 110° 13,74 Proc. Platin haltend.

Verbindungen. — *Mit Wasser.* — *Gewässertes Formestrychninhydrat.* — Gelbliche stark glänzende Krystalle, bis zu 1/2 Zoll lang und ringsum ausgebildet. Zweigliedrig. Combination von y, *a* und u (Fig. 53); dabei ist aber das Octaeder *a* hemiedrisch ausgebildet. y : y vorn = 108°50'; an der Seite = 71°10' (= 71°15' beobachtet); u : u oben = 94°26'; an der Seite = 85°34' (= 85°25' beob.); y : u = 113°17' (= 113°20' beob.); *a* : y = 147°50' beob.; *a* : u = 136°30'. Rammelsberg (*Pogg.* 109, 378). Verliert sein Krystallwasser theilweis bei 100°, vollständig bei 135°. Schmeckt nicht bitter und wirkt in Gaben bis zu 11 Gran an einem Tage auf Kaninchen nicht giftig. — Löst sich leicht in Wasser.

Bildet mit den *Säuren* leicht lösliche, meist gut krystallisirbare Salze. Wässriges Formestrychnin fällt aus Nickel-, Kobalt-, Eisen- und Kupfersalzen die Oxyde, es fällt Alaunerdesalze und löst im Ueberschuss angewandt das gefällte Hydrat nicht wieder auf.

Phosphorsaures Formestrychnin. — Durch Neutralisiren der wässrigen Base mit Phosphorsäure. Weisse krystallische Masse

von schwach saurer Reaction. Löst sich leicht in Wasser und Weingeist. — Verliert bei 130° 7,66 Proc. = 4 At. Wasser (Rechn. = 7,43 Proc. HO).

Bei 130°.			Stahlschmidt.
$C^{44}N^2H^{24}O^4,3HO$	375	84,08	
PO^5	71	15,92	17,10
$C^{42}N^2H^{21}(C^2H^3)O^4,3HO,PO^5$	446	100,00	

Schwefelsaures Formestrychnin. — A. *Einfach.* — Wird durch Neutralisiren der wässrigen Base mit verdünnter Schwefelsäure oder durch Zerlegen von Hydriod-Formestrychnin mit schwefelsaurem Silber erhalten und scheidet sich aus der zum Syrup verdunsteten Lösung in dünnen perlglänzenden Blättchen. Löst sich leicht in Wasser. — Die Krystalle verwittern an der Luft, sie verlieren bei 100° 10,26 Proc. Wasser (5 At. = 10,18 Proc.).

Bei 100°.			Stahlschmidt.
44 C	264	66,49	66,10
2 N	28	7,07	
25 H	25	6,29	6,51
5 O	40	10,08	
SO^3	40	10,07	9,95
$C^{42}N^2H^{21}(C^2H^3)O^4,HO,SO^3$	397	100,00	

B. *Zweifach.* — Krystallisirt leichter als A nach Zusatz freier Säure in stark sauren Blättchen. — Verliert bei 100° 3,61 Proc. = 2 At. Wasser (Rechn. = 3,66 Proc.).

Bei 100°.			Stahlschmidt.
$C^{44}N^2H^{24}O^4,2HO$	366	82,06	
$2SO^3$	80	17,94	18,62
$C^{42}N^2H^{21}(C^2H^3)O^4,2(HO,SO^3)$	446	100,00	

Hydriod-Formestrychnin. — Feine perlglänzende Blättchen, in 212 Th. kaltem, leicht löslich in heissem Wasser. Löst sich schwierig in Weingeist.

Krystalle.			Stahlschmidt.
44 C	264	55,46	55,10
2 N	28	5,58	
25 H	25	5,25	5,81
4 O	32	6,72	
J	127	26,69	26,62
$C^{42}N^2H^{21}(C^2H^3)O^4,HJ$	476	100,00	

Hydrobrom-Formestrychnin. — Aus der conc. Lösung des salzsauren Salzes scheidet Bromkalium sogleich feine Nadeln dieses Salzes, schwerlöslich in kaltem, leichtlöslich in heissem Wasser und Weingeist.

Krystalle.			Stahlschmidt.
$C^{44}N^2H^{24}O^4,H$	349	81,35	
Br	80	18,65	18,5
$C^{42}N^2H^{21}(C^2H^3)O^4,HBr$	429	100,00	

Salzsaures Formestrychnin. — Aus der wässrigen Base durch Neutralisiren mit Salzsäure, auch aus der schwefelsauren durch Zerlegen mit salzsaurem Baryt zu erhalten. — Schöne, ½ Zoll lange Säulen, die sich in Wasser und Weingeist lösen. — Verwittert neben Vitriolöl und verliert bei 100° 8,22 Proc. Wasser = 4 At. (Rechn. = 8,56 Proc.).

	Bei 100°.		STAHLSCHMIDT.
44 C	264	68,66	68,44
2 N	28	7,29	
25 H	25	6,50	6,87
4 O	32	8,32	
Cl	35,5	9,23	9,10
$C^{42}N^2H^{21}(C^2H^3)O^4,HCl$	384,5	100,00	

Salpetrigsaures Formestrychnin. — Zerlegt man die Hydriodverbindung mit salpetrigsaurem Silber und verdunstet, so wird eine strahlige Krystallmasse erhalten, die sich leicht in Wasser und Weingeist löst und mit Säuren salpetrige Säure entwickelt. — Schmilzt beim Erhitzen, bläht sich auf, entwickelt saure Dämpfe und lässt braunschwarzen in Wasser unlöslichen Rückstand, dessen leicht erfolgende weingeistige Lösung auch nach Zusatz von Salzsäure zur asphaltartigen Masse eintrocknet.

Salpetersaures Formestrychnin. — Feine Nadeln, schwierig in kaltem, leicht in heissem Wasser und Weingeist, nicht in Aether löslich. — Färbt sich beim Erhitzen gelb, schmilzt, bläht sich auf und verbrennt mit leuchtender Flamme, Kohle lassend.

	Bei 100°.		STAHLSCHMIDT.
44 C	264	64,23	63,71
3 N	42	10,22	10,81
25 H	25	6,08	6,22
10 O	80	19,47	19,26
$C^{42}N^2H^{21}(C^2H^3)O^4,HO,NO^5$	411	100,00	100,00

Chromsaures Formestrychnin. — Aus dem salzsauren Salz fällt 1-fach-chromsaures Kali rothbraunen Niederschlag, der sich aus der Lösung in viel kochendem Wasser beim Erkalten als Pulver scheidet.

Chlorquecksilber-salzsaures Formestrychnin. — Der weisse Niederschlag, welchen Sublimat aus salzsaurem Formestrychnin fällt, löst sich wenig in kaltem Wasser und Weingeist und krystallisirt aus der heissen Lösung beim Erkalten in Nadelbüscheln.

	Bei 100°.		STAHLSCHMIDT.
$C^{44}N^2H^{24}O^4,HCl,5Cl$	566	53,09	
5Hg	500	46,91	46,65
$C^{42}N^2H^{21}(C^2H^3)O^4,HCl+5HgCl$	1066	100,00	

Chlorplatin-salzsaures Formestrychnin. — Hellgelber Niederschlag, der sich schwierig in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löst. Hält bei 100° 17,57 Proc. Platin (Rechn. = 17,81 Proc.).

Chlorgold-salzsaures Formestrychnin. — Hellgelber Niederschlag; aus der Lösung in heissem Wasser oder Weingeist in orangefarbenen Nadelbüscheln anschiessend. Zersetzt sich bei längerem Kochen unter Abscheidung von Gold. Hält bei 100° 28,68 Proc. Gold (Rechn. für $C^{42}N^2H^{21}(C^2H^3)O^4,HCl,AuCl^3$ = 28,59 Proc. Au).

Cyaneisen-Hydrocyan-Formestrychnin. — Aus mit wenig Salzsäure versetztem salzsauren Formestrychnin fällt gelbes Blutlaugensalz gelben Niederschlag, der aus der Lösung in kochendem Wasser krystallisirt, durch längeres Kochen oder durch längere Berührung mit Salzsäure unter Abscheidung von Berlinerblau zersetzt wird. Löst sich nicht in Weingeist. Hält nach dem Trocknen bei 100° 6,2 Proc. Eisen, der Formel $C^{42}N^2H^{21}(C^2H^3)O^4,2HCy + FeCy$ entsprechend. (Rechn. = 6,14 Proc. Fe)

Rothes Blutlaugensalz fällt aus salzsaurem Formestrychnin weissen Niederschlag, aus heissem Wasser in kleinen glänzenden Säulen anschiessend und unlöslich in Weingeist.

Essigsaures und *oxalsaures Formestrychnin* sind leicht löslich und schwer krystallisirbar.

Formestrychnin löst sich leicht in *Weingeist*, sehr wenig in *Aether*.

Vinestrychnin.

$$C^{46}N^2H^{26}O^4 = C^{40}N^2(C^4H^5)H^{19}O^4,H^2.$$

H. How. *Roy. Soc. Edinb. Trans.* 21, 1, 27; *Chem. Gas.* 1854, 321, 341 und 365; *Ann. Pharm.* 92, 326; *J. pr. Chem.* 63, 300; *Pharm. Centr.* 1855, 26; *Lieb. Kopp* 1854, 514.

Aethylstrychnin. — Nur als Hydrat und in Salzen bekannt, in ersterer Form dem Ammoniumoxydhydrat analog zu betrachten.

Erhitzt man Strychnin mit Jodvinafer und Weingeist im zugeschmolzenen Rohr 20 Minuten auf 100° und zerlegt das gebildete Hydriod-Vinestrychnin mit feuchtem Silberoxyd, so wird eine purpurrothe Lösung gebildet, welche das Vinestrychnin hält. Man lässt sie vor Kohlensäure geschützt freiwillig verdunsten, löst den rothen krystallischen Rückstand in wenig Wasser, filtrirt die sich ausscheidenden Flocken ab, und löst den bei nochmaligem Verdunsten im Vacuum bleibenden Rückstand in heissem wasserfreien Weingeist, aus dem farblose kleine Säulen von Vinestrychninhydrat anschiessen. Auch kann man durch Aether aus der weingeistigen Lösung die Base als Gallerte fällen, die dann bald krystallisch wird. — Bitter und von alkalischer Reaction.

	Im Vacuum.		How.
46 C	276	67,81	68,13
2 N	28	6,88	
31 H	31	7,61	8,19
9 O	72	17,70	
$C^{42}N^2H^{21}(C^4H^5)O^4,HO+4Aq$	407	100,00	

Die Krystalle verlieren bei 100° kein Wasser und zersetzen sich bei *höherer Temperatur*. Sie bilden mit *Jodvinafer* beim Erhitzen Hydriod-Vinestrychnin, auch, wenn zugleich Weingeist zugegen ist, noch ein basisches Product. Ihre *wässrige Lösung* ist purpurroth und entwickelt beim *Kochen* Geruch nach flüchtigen Basen. Mit *Vitriolöl* und *zweifach-chromsaurem Kali* geben sie die Strychninreaction.

Das wässrige Aethylstrychnin vereinigt sich mit den *Säuren*, auch meist mit den an Basen gebundenen, unter Fällung von Oxyden. Es fällt salzsauren Kalk und Baryt erst beim Erhitzen, Metallsalze, schwefelsaure Magnesia und schwefelsaure Thonerde schon in der Kälte.

Kohlensaures Vinestrychnin. — Die wässrige Lösung der Base nimmt Kohlensäure aus der Luft auf.

A. *Einfach.* — Beim Zusammenbringen von feuchtem kohlensauren Silberoxyd mit Hydriod-Vinestrychnin und Wasser wird eine farblose jodfreie Lösung erhalten, die sich beim Stehen mit dem Niederschlage gelb färbt. Sie lässt beim Verdunsten im Vacuum oder bei 100° krystallischen Rückstand, aus dem Wasser kohlensaures Vinestrychnin aufnimmt, während weisse Flocken einer neuen Base zurückbleiben.

B. *Zweifach.* — Man leitet Kohlensäure in die nach A erhaltene Lösung und verdunstet das Filtrat im Vacuum oder bei 100°. — Weisse Krystallmasse, nicht zerfliesslich und von alkalischer Reaction. — Löst sich leicht in Wasser und absolutem Weingeist, aus letzterer Lösung durch Aether in farblosen Säulen fällbar.

			How. Mittel.
$C^{46}N^2H^{26}O^4,2HO$	380	89,62	
$2CO^2$	44	10,38	10,53
$C^{42}N^2H^{21}(C^4H^5)O^4,2(HO,CO^2)$	424	100,00	

Die mit Hydrothion gesättigte Lösung von Vinestrychnin bildet beim Stehen an der Luft *unterschwefligsaures* Salz, das in Krystallen erhalten werden kann.

Schwefelsaures Vinestrychnin. — Das einfach-saure Salz löst sich schwieriger als das salzsaure in Wasser; aus der mit Schwefelsäure übersättigten Lösung werden perlglänzende Nadeln und Flocken erhalten, wohl von 2-fachsaurem Salz.

Hydriod-Vinestrychnin. — Glänzende, weisse, 4-seitige Säulen oder Nadeln, die bei 100° nicht an Gewicht verlieren, bei höherer Temperatur schmelzen, verkohlen und widrig riechenden alkalischen Dampf ausstossen, der sich zum gelben Oel verdichtet. — Löst sich in 170 Th. Wasser von 15°, in 50 bis 60 Th. kochendem, weniger reichlich in Ammoniakwasser und Kalilauge, daher beide das Salz aus der wässrigen Lösung fällen. — Löst sich in Weingeist. — Liefert beim Destilliren mit kohlensaurem Natron schweres Oel, nur theilweis in Säuren löslich.

	Krystalle.		How.
46 C	276	56,31	56,27
2 N	28	5,71	
27 H	27	5,50	5,60
J	127	25,93	25,98
4 O	32	6,55	
$C^{42}N^2(C^4H^5)H^{21}O^4,HJ$	490	100,00	

Salzsaures Vinestrychnin bildet leicht lösliche Nadeln.

Salpetersaures Vinestrychnin. — Aus der Hydriod-Verbindung und Silbersalpeter. — Farblose, stark lichtbrechende Säulen, die sich sehr wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser lösen.

	Krystalle.		How.
46 C	276	64,94	64,60
3 N	42	9,88	
27 H	27	6,35	6,53
10 O	80	18,83	
$C^{42}N^2H^{21}(C^4H^5)O^4,HO,NO^5$	425	100,00	

Chromsaures Vinestrychnin. — Das durch doppelte Zersetzung erhaltene 1-fach-saure Salz bildet gelbe kurze Säulen. — *Zweifach.* — Goldgelbe, durchsichtige Tafeln oder Nadelbüschel, durch doppelte Zersetzung zu erhalten. — Löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser. — Verliert bei 100° 3,60 Proc. = 2 At. Wasser.

	Getrocknet.		How. Mittel.
46 C	276	57,33	57,15
2 N	28	5,81	
28 H	28	5,81	5,91
6 O	48	29,99	
2 CrO^3	101,4	21,06	20,87
$C^{42}N^2(C^4H^5)H^{21}O^4,2(HO,CrO^3)$	481,4	100,00	

Chlorquecksilber fällt aus salzsaurem Vinestrychnin weissen Niederschlag, der aus heissem Wasser in Nadeln anschiesst. — Das *Chlorgold*-Doppelsalz bildet farblose glänzende Säulen.

Chlorplatin-salzsaures Vinestrychnin. — Gelber Niederschlag, der nach einigen Stunden krystallisch wird; aus verdünnten Lösungen werden Krystallsterne erhalten.

	Krystalle.		How.
$C^{46}N^2H^{26}O^4,HCl^3$	469,5	82,63	
Pt	98,7	17,37	17,46
$C^{42}N^2(C^4H^5)H^{21}O^4,HCl,PtCl^2$	568,2	100,00	

Essigsaures Vinestrychnin bleibt beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung als Gummi zurück.

Verbindungen aus Strychnin und Zweifach-Bromvine entstehend.

MÉNÉTRIÈS. *N. Petersb. Acad. Bull.* 4, 570; *J. pr. Chem.* 85, 230; *Chem. Centr.* 1862, 145; *Lieb. Kopp* 1861, 542.

Erhitzt man Strychnin mit Weingeist und überschüssigem Zweifach-Bromvine 1/4 Stunde im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so werden weisse Krystalle erzeugt, die man durch Erhitzen vom überschüssigen Bromvine und vom Weingeist befreit und aus Wasser krystallisiren lässt.

Die Krystalle sind *2-fach-Hydrobrom-Aethylenstrychnin*, nach MÉNÉTRIÈS *Strychninbromäthylbromür*; sie lösen sich wenig in

kaltem, leicht in heissem Wasser und Weingeist, werden nicht durch Ammoniak oder wässrige Alkalien gefällt und zeigen mit Vitriolöl und 2-fach-chromsaurem Kali die Färbungen des Strychnins.

	Krystalle.		MÉNÉTRIÈS. Mittel.
46 C	276	52,87	52,68
2 N	28	5,36	
26 H	26	4,98	5,05
4 O	32	6,13	
Br	80	15,33	15,48
Br	80	15,33	
$C^{42}N^2H^{20}(C^4H^4)O^4$,2HBr	522	100,00	

Die Krystalle scheiden in Berührung mit Silbersalzen die Hälfte ihres Broms, in Berührung mit feuchtem Silberoxyd alles Brom als Bromsilber aus, so 2 verschiedene Reihen von Verbindungen bildend.

A. *Bromhaltige Verbindungen.*

Zerlegt man die Krystalle mit schwefelsaurem Silberoxyd, entfernt aus dem Filtrat das überschüssige Silber, dann auch die Schwefelsäure durch Barytwasser, leitet Kohlensäure ein und filtrirt, so wird eine alkalisch reagirende Lösung erhalten, welche beim Verdunsten ein Harz, das *Strychninbromäthylammoniumoxydhydrat* von MÉNÉTRIÈS = $C^{42}N^2H^{21}(C^4H^4Br)O^4$,2HO lässt.

Schwefelsaures Salz. — $C^{42}N^2H^{21}(C^4H^4Br)O^4,2(HO,SO^3)$. Wird aus schwefelsaurem Silberoxyd und 2-fach-Hydrobrom-Aethylenstrychnin erhalten.

Salpetersaures Salz. — Feine weisse Nadeln, die sich schwierig in kaltem, leicht in heissem Wasser lösen, nicht zerlegbar durch Ammoniak oder Kalilauge. — Wird durch Eindampfen mit überschüssiger Salpetersäure in eine hellgelbe krystallisirende Nitroverbindung verwandelt.

			MÉNÉTRIÈS.
46 C	276	54,76	54,62
3 N	42	8,34	
26 H	26	5,16	5,27
10 O	80	15,87	
Br	80	15,87	
$C^{42}N^2H^{21}(C^4H^4Br)O^4,HO,NO^5$	504	100,00	

Platindoppelsalz. — Aus dem schwer krystallisirbaren salzsauren Salz fällt Chlorplatin hell-orangegelben Niederschlag.

			MÉNÉTRIÈS.
$C^{42}N^2H^{21}(C^4H^4Br)O^4,HCl,Cl^2$	548,5	84,75	
Pt	98,7	15,25	15,24
$C^{42}N^2H^{21}(C^4H^4Br)O^4,HCl,PtCl^2$	647,2	100,00	

B. *Bromfreie Verbindungen.*

Die Lösung von 2-fach-Hydrobrom-Aethylenstrychnin färbt sich beim Digeriren mit überschüssigem feuchten Silberoxyd weinroth

und lässt beim Verdunsten des Filtrats alkalisches weisses *Aethylenstrychninhydrat* = $C^{42}N^{2}H^{20}(C^{4}H^{4})O^{4},2HO$, welches sich leicht in Wasser löst. Dieses erzeugt beim Einleiten von Chlorgas in seine wässrige Lösung einen weissen schaumartigen Körper, der sich in Weingeist und Aether löst, bei 160° unter Freiwerden von Salzsäure verkohlt, das *Trichloräthylenstrychnin*, $C^{42}N^{2}H^{17}Cl^{3}(C^{4}H^{4})O^{4}$, und ferner eine durch Chlorplatin aus der eingeengten Lösung fällbare Base, vielleicht $C^{42}N^{2}H^{19}Cl(C^{4}H^{4})O^{4}$. — Wird wässriges Aethylenstrychninhydrat mit Salpetersäure versetzt, so scheidet sich anfangs ein weisses Krystallpulver aus, in concentrirter Säure, nicht in Wasser löslich, beim Einengen mit Salpetersäure wird ein orangerother, beim Erhitzen verpuffender Körper erhalten, vielleicht *salpetersaures Nitroäthylenstrychnin* = $C^{42}N^{2}H^{19}X(C^{4}H^{4})O^{4},HO,NO^{5}$.

Aethylenstrychninhydrat ist nicht fällbar durch Ammoniak oder Kalilauge. Es erzeugt mit Jodkalium weissen Niederschlag, mit Einfach-Chlorzinn weissen, in überschüssigem Zinnsalz löslichen Niederschlag, mit Chlorquecksilber weisse krystallische Verbindung. — Das 2-fach-schwefelsaure Salz = $C^{42}N^{2}H^{20}(C^{4}H^{4})O^{4},2(HO,SO^{3})$ krystallisirt, das leicht lösliche salzsaure Salz hält 9,1 Proc. Chlor, der Formel $C^{42}N^{2}H^{20}(C^{4}H^{4})O^{4},HCl$ entsprechend (Rechn. = 8,99 Proc. Chlor); es bildet mit Chlorplatin einen hellorangegelben Niederschlag.

Chromsaures Salz. — Zweifach-chromsaures Kali erzeugt mit wässrigem Aethylenstrychninhydrat gelben Niederschlag.

			Metzstrauss.
46 C	276	57,57	57,74
2 N	28	5,85	
26 H	26	5,42	5,90
6 O	48	10,01	
2 CrO^{3}	101,4	21,15	20,96
$C^{42}N^{2}H^{20}(C^{4}H^{4})O^{4},2(HO,CrO^{3})$	479,4	100,00	

Mylestrychnin.

$$C^{52}N^{2}H^{32}O^{4} = C^{42}N^{2}(C^{10}H^{11})H^{21}O^{4}.$$

H. How. *Roy. Soc. Edinb. Trans.* 21, 1, 27; *Ann. Pharm.* 92, 326.

Amylstrychnin.

Erhitzt man fein gepulvertes Strychnin mit absolutem Weingeist und Chlormylafer im geschmolzenen Rohr 100 Stunden lang auf 100°, so wird ein Oel gebildet, welches nach dem Verdunsten von überschüssigem Chlormylafer und Weingeist krystallisch erstarrt. Aus dem so erhaltenen salzsauren Mylestrychnin scheidet feuchtes Silberoxyd die Salzsäure, eine alkalische purpurfarbene Lösung von wässrigem Mylestrychnin bildend, welche sich derjenigen des Vinestrychnins ähnlich verhält.

Salzsaures Mylestrychnin. — Farblose, schief-rhombische Säulen. Wird aus der wässrigen Lösung durch Ammoniak nach einiger Zeit, durch conc. Kalilauge sogleich unverändert gefällt.

Längeres Erhitzen mit Ammoniakwasser im zugeschmolzenen Rohr bei 100° bewirkt Zersetzung, wie es scheint ausser anderen Producten auch Strychnin erzeugend. — Verliert bei 100° 12,54 Proc. = 7 At. Wasser (Rechn. = 12,29 Proc. HO) und hält noch 1 At. zurück.

	Bei 100°.		How.
52 C	312	69,41	69,37
2 N	28	6,22	
34 H	34	7,56	7,84
5 O	40	8,92	
Cl	35,5	7,98	8,03
$C^{42}N^2(C^{10}H^{11})H^{21}O^4,HCl+Aq$	449,5	100,00	

Salpetersaures Mylestrychnin. — Farblose, strahlig vereinigte Nadeln, die bei 100° 15,90 Proc. Wasser = 10 At. verlieren (Rechn. = 15,90 Proc. HO), und noch 1 At. dabei zurückhalten.

	Bei 100°.		How.
52 C	312	65,54	65,32
3 N	42	8,82	
34 H	34	7,14	7,26
11 O	88	18,50	
$C^{42}N^2(C^{10}H^{11})H^{21}O^4,HO,NO^5+Aq$	476	100,00	

Chromsaures Mylestrychnin. — Gelbe, in kochendem Wasser lösliche Krystalle.

	Bei 100°.		How.
$C^{52}N^2H^{32}O^4,2HO$	422	80,63	
$2CrO^3$	101,4	19,37	19,63
$C^{42}N^2(C^{10}H^{11})H^{21}O^4,2(HO,CrO^3)$	523,4	100,00	

Salzsaures Mylestrychnin bildet mit *Chlorquecksilber* ein weisses schwerlösliches Doppelsalz, das aus kochendem Wasser krystallisirt. — Es erzeugt mit *Dreifach-Chlorgold* gelben amorphen Niederschlag, mit *Zweifach-Chlorplatin* eine blassgelbe krystallische Verbindung, nicht von konstanter Zusammensetzung zu erhalten.

Sauerstoffchlorstickstoffkern $C^{42}N^2ClH^{19}O^4$.

Chlorstrychnin.

$$C^{42}N^2ClH^{21}O^4 = C^{42}N^2ClH^{19}O^4,H^2.$$

Laurent. *Compt. rend.* 24, 220; *N. Ann. Chim. Phys.* 24, 313; *Ann. Pharm.* 69, 14; *J. pr. Chem.* 46, 52.

Die heisse Lösung von salzsaurem Strychnin färbt sich beim Einleiten von Chlorgas rosenroth (wegen Gehalt an Brucin, Pelletier), setzt nach einiger Zeit Harz ab und hält salzsaures Chlorstrychnin gelöst. Man versetzt sie tropfenweise mit Ammoniak, bis dieses einen geringen bleibenden Niederschlag erzeugt hat, filtrirt, und fällt aus dem Filtrat das Chlorstrychnin als weissen Niederschlag, den man auf dem Filter wäscht.

Dieses Chlorstrychnin liefert durch Neutralisiren mit verdünnter Schwefelsäure und Abdampfen Krystalle von schwefelsaurem Chlorstrychnin.

	Krystalle.		LAURENT.
$C^{42}NH^{21}O^{4},HO$	342	71,20	
Cl	35,5	7,39	7,30
SO^{3}	40	8,31	8,58
7HO	63	13,10	13,00
$C^{42}N^{2}H^{21}ClO^{4},HO,SO^{3}+7Aq$	480,5	100,00	

Hiervon verschieden ist PELLETIER's *Chlorostrychnin* (vergl. VII, 1877), welches erhalten wird, indem man in 100 Th. Wasser aufgelöstes Strychninsalz völlig mit Chlor zersetzt, die ausgeschiedene weisse Masse mit kaltem und kochendem Wasser wäscht und in Aether löst, bei dessen Verdunsten sie in glänzenden weissen Blättchen krystallisirt. Dieselben schmecken bitter, doch schwächer als Strychnin, sie entwickeln bei 150° Salzsäure und verkohlen, lösen sich kaum in reinem und etwas in saurem Wasser, ohne sich mit Säuren zu vereinigen. Aus der leicht erfolgenden Lösung in Weingeist krystallisiren sie in mikroskopischen Nadeln. Hält 47,76 Proc. C, 5,19 N, 4,37 H, 24,57 Cl und 18,11 O. PELLETIER. S. auch REGNAULT (*Ann. Pharm.* 29, 62), welcher die Reinheit des Productes bezweifelt, im Chlorostrychnin ebensoviel Kohle und Wasserstoff wie PELLETIER, aber mehr Chlor fand.

Stammkern $C^{42}H^{30}$; *Sauerstoffkern* $C^{42}H^{22}O^{8}$.

Scoparin.

$$?C^{42}H^{22}O^{10} = C^{42}H^{22}O^{8},O^{2}.$$

STENHOUSE. *Ann. Pharm.* 78, 15; *Phil. Trans.* 1851, 422; Ausz. *Chem. Soc. Qu. J.* 4, 216; *Pharm. Centr.* 1851, 437; *Lieb. Kopp* 1851, 570.

Vorkommen. Im *Spartium Scoparium* neben Sparteïn (VI, 514 und VII, 1205). — Einen Bitterstoff erhielt REINSCH (*Jahrb. pr. Pharm.* 12, 141).

Darstellung. Der durch 6- bis 8-stündiges Auskochen der Pflanze hergestellte wässrige Auszug erstarrt nach dem Einengen auf $^{1}/_{10}$ und nach 24-stündigem Stehen zur Gallerte, welche Scoparin mit Blattgrün und wenig Sparteïn hält. Dieselbe wird mit wenig kaltem Wasser gewaschen, in kochendem Wasser gelöst, welches einige Tropfen Salzsäure hält, filtrirt und zum Erstarren hingestellt, worauf man die beim Erkalten wieder entstehende Gallerte durch Waschen, Pressen, Trocknen im Wasserbade und Auflösen in kochendem Wasser, wobei nunmehr das meiste Blattgrün ungelöst bleibt, reinigt. Auch durch lange fortgesetztes Kochen der wässrigen Lösung lässt sich das Blattgrün niederschlagen; es scheidet sich vor dem Scoparin aus der mässig eingeengten Lösung und wird durch rechtzeitiges Filtriren beseitigt.

Das so erhaltene Scoparin ist nach dem Trocknen im Vacuum eine blassgelbe spröde amorphe Masse, geschmacklos, geruchlos und neutral. Durch Fällen ihrer kalten ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure und Auflösen der etwas festeren Gallerte in kochendem Wasser werden bei langsamem Erkalten wenig blassgelbe Krystallsterne erhalten neben gallertartigem Scoparin, ebenso liefert die

Lösung in heissem Weingeist bei theilweisem Verdunsten eine Gallerte, in der Kälte auch Krystalle. Versucht man letztere aus heissem Weingeist umzukrystallisiren, so bleibt ein in Wasser und Weingeist schwer löslicher Rückstand, welcher erst durch Lösen in Ammoniakwasser und Fällen mit Salzsäure als Gallerte mit der ursprünglichen Löslichkeit wiedererhalten wird.

Die Krystalle und die Gallerte zeigen nach dem Trocknen dieselbe Zusammensetzung.

Im Vacuum oder bei 100°.			Stenhouse. Mittel.
42 C	252	58,06	57,67
22 H	22	5,06	5,35
20 O	160	36,87	36,98
$C^{42}H^{22}O^{20}$	432	100,00	100,00

Stenhouse's Formel ist halb so gross.

Bläht sich in der *Hitze* auf, verkohlt ohne zu sublimiren und verbrennt mit heller Flamme. — Die Lösung in *Kali* oder *Säuren* wird beim Kochen unter Bildung von grünbraunem Harz zersetzt. — Färbt sich mit *Brom* blaugrün, mit *Chlorkalklösung* dunkelgrün. — Erzeugt mit *Salpetersäure* Pikrinsäure.

Löst sich wenig in kaltem, mehr in heissem *Wasser* mit grünlich blassgelber Farbe. Löst sich etwas in conc. *Säuren*, sehr leicht mit sattgelbgrüner Farbe in wässrigem reinen und kohlensauren Ammoniak, Kali und Natron, weniger leicht in Baryt- und Kalkwasser. Die ammoniakalische Lösung lässt bei freiwilligem Verdunsten eine grüne Gallerte, welche kaum Ammoniak hält.

Scoparin erzeugt mit *Bleizucker* und mit *Bleiessig* grüngelbe Flocken; es fällt *Sublimat* und *Silbersalpeter* nicht.

Löst sich in kaltem und mehr in heissem *Weingeist*.

Stammkern $C^{42}H^{32}$; *Sauerstoffkern* $C^{42}H^{30}O^2$.

Kardol.

$$C^{42}H^{30}O^4 = C^{42}H^{30}O^2,O^2.$$

Städeler. *Ann. Pharm.* 63, 137; Ausz. *J. pr. Chem.* 43, 250; *Pharm. Centr.* 1848, 65; *Chem. Gaz.* 1848, 29 und 58; *N. J. Pharm.* 13, 457; *Lieb. Kopp* 1847 und 1848, 574.

Cardol. Das scharfe ölige Princip, welches sich neben Anakardsäure im Pericarpium der Früchte von *Anacardium occidentale* (VIII, 18) findet.

Darstellung. Man befreit die Nüsse vom milden öligen Kern, zerstösst das Pericarpium, erschöpft es mit Aether, destillirt den Aether ab und befreit den Rückstand durch Waschen mit Wasser von Gerbsäure. Man löst das rückbleibende Gemisch von etwa 90 Proc. Anakardsäure, 10 Proc. Kardol und wenig Ammoniaksalz in 15 bis 20 Th. Weingeist, digerirt die Lösung mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat, so lange sie noch sauer reagirt und bis

alle Anakardsäure gefällt ist, filtrirt, kocht das Filtrat mit kleinen Mengen Bleioxydhydrat, wodurch Ammoniak entwickelt und eine violette Bleiverbindung gefällt wird, filtrirt wieder und destillirt den Weingeist ab. Es bleibt dunkelweinroth gefärbtes Kardol, dessen mässig conc. weingeistige Lösung man mit Wasser bis zur Trübung, dann noch mit wässrigem Bleizucker vermischt, aufkocht und durch Eintropfen von Bleiessig entfärbt, wodurch brauner klebender Niederschlag abgeschieden wird. Aus der entfärbten Lösung wird das Blei durch Schwefelsäure entfernt, worauf man durch Abdestilliren des Weingeists und Waschen mit Wasser das Kardol erhält.

Eigenschaften. Gelbes, bei grösseren Mengen röthliches Oel. Spec. Gew. 0,978 bei 23°. In der Kälte geruchlos, riecht beim Erwärmen schwach, angenehm. Neutral. Wirkt auf die Haut gebracht reizend und blasenziehend, die dadurch erzeugten Wunden heilen sehr langsam.

	Bei 100°.		Städeler.	
42 C	252	80,25	79,91	79,98
30 H	30	9,55	9,86	9,80
4 O	32	10,20	10,23	10,22
$C^{42}H^{30}O^{4}$	314	100,00	100,00	100,00

Städeler's Formel hält 1 At. Wasserstoff mehr, also eine unpaare Anzahl von Wasserstoffatomen.

Zersetzungen. 1. Nicht unzersetzt flüchtig, liefert bei der *trocknen Destillation* ein ziemlich dünnflüssiges Oel. — 2. Verändert sich im reinen Zustande nur langsam an der *Luft* unter Verdunklung der Farbe. — *Brennt* mit leuchtender stark russender Flamme. — 3. Wird durch mässig verdünnte *Salpetersäure* dickflüssig, cochenilleroth, nicht in Ammoniak und Kali löslich, ausser bei Zusatz von Weingeist, worauf Bleizucker violette Flocken fällt. — Beim Eintropfen von Kardol in kalt gehaltene Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. wird unter mässiger Gasentwicklung eine ziegelrothe Masse, zuletzt ein zinnoberrothes Pulver erzeugt, welches sich schwierig in Weingeist und Wasser löst und das Wasser auch bei wiederholtem Waschen gelb färbt, ohne alle Salpetersäure abzugeben. Heisse Salpetersäure verwandelt Kardol unter heftiger Entwicklung von Salpetergas in orangerothes Harz, welches sich beim Kochen mit gelber Farbe löst, durch Wasser oder durch Bleizucker gefällt wird. Verdunstet man die salpetersaure Lösung zur Trockne, so verflüchtigen sich fette Säuren, aus dem Rückstande scheint bei stärkerem Erhitzen Korksäure zu sublimiren, doch war das Kardol nicht ganz rein. — 4. Die sattrothe Lösung von Kardol in *Vitriolöl* scheidet beim Anziehen von Feuchtigkeit zerreibliche braungelbe Krusten aus, welche sich nicht in Wasser lösen; Zusatz von Wasser fällt in reinem Wasser lösliches, wenig gefärbtes Gummi. Dabei wird keine gepaarte Schwefelsäure gebildet. — 5. Unter mässig starker *Kalilauge* verwandelt sich Kardol in eine gelbe zähe Masse und löst sich dann; die Lösung färbt sich an der Luft blutroth und fällt Erd- und Metallsalze roth oder violett.

Sättigt man die rothe alkalische Lösung mit Kohlensäure, dampft ab, digerirt mit Weingeist und filtrirt vom kohlensauren Kali ab, so wird ein schön rothes Filtrat erhalten, aus welchem Bleizucker etwas kohlensaures Bleioxyd, nachdem dieses beseitigt und wenig Ammoniak zugesetzt ist, einen violetten Niederschlag fällt, welcher sich in reinem Weingeist löst und durch Ammoniak wieder niedergeschlagen wird. Er hält 68,2 Proc. Bleioxyd, auch 27,5 Proc. C, 3,2 H und 6,5 O. — Wird die alkalische Lösung längere Zeit bei Luftzutritt auf 60 bis 80° erhalten, wobei sie braunroth wird, und mit Kohlensäure gesättigt, so scheidet sie festes braunes Harz aus, durch Waschen mit Wasser von anhängendem kohlensauren Kali zu befreien. Dieses Harz löst sich in Aether, auch bis auf eine schwarzbraune Kaliverbindung in Weingeist, welche Lösung im durchfallenden Lichte rothbraun, im auffallenden schön grün gefärbt ist und durch Säuren dunkelgelb wird. Aus der weingeistigen Lösung fällt Bleizucker rothbraunen, in Aether löslichen, durch Weingeist fällbaren Niederschlag, welcher bei 80° 32,08 Proc. PbO, 50,96 C, 6,05 H und 11,47 O hält, etwa der Formel $C^{84}H^{60}O^{14}$,3PbO entsprechend.

6. Ein Gemenge von Kardol mit *Bleioxydhydrat* färbt sich, wenn es mit Weingeist befeuchtet der Luft dargeboten wird, violett, worauf kochender Weingeist eine rothe Bleiverbindung auszieht, das Meiste braunroth gefärbt zurücklassend. — 7. Aus weingeistigem Kardol scheidet *salpetersaures Silberoxyd* erst auf Zusatz von Ammoniak hellgelbe Flocken, welche sich rasch unter Ausscheidung von Silber zerlegen.

Kardol löst sich nicht in *Wasser*.

Kardol-Bleioxyd mit essigsaurem Bleioxyd. — Die Lösung von Kardol in schwachem luftfreien Weingeist fällt Bleizucker nicht, aber erzeugt mit Bleiessig weissen Niederschlag, welcher sich an der Luft schnell fleischroth bis braunroth färbt, im Vacuum zu waschen und zu trocknen. Entwickelt mit Vitriolöl Essigsäure.

	Bei 60°.		Städeler.
46 C	276	33,94	34,25
33 H	33	4,05	4,20
7 O	56	6,89	6,74
4 PbO	448	55,12	54,81
$C^4H^3PbO^4,C^{42}H^{30}O^4$,3PbO	813	100,00	100,00

Kardol löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Anhang zu Kardol.

Anakardsäure.

Städeler. *Ann. Pharm.* 63, 137.

Findet sich neben Kardol (VII, 1909) im Pericarpium der Nüsse von *Anacardium occidentale*.

Wird bei Darstellung von Kardol nach VII, 1909 als anakardsaures Bleioxyd neben Zersetzungsproducten des Kardols und nach ihnen gefällt, daher man durch rechtzeitiges Abgiessen der weingeistigen Lösung vom zuerst niedergefallenen braunen Harz und durch Behandeln des Filtrats mit frischem Bleioxydhydrat reines anakardsaures Bleioxyd gewinnen kann. Da aber viel Anakardsäure in den ersten Niederschlag übergeht, so fällt man besser die weingeistige Lösung völlig mit Bleioxydhydrat, wäscht den Niederschlag mit Weingeist, so lange sich das Ablaufende noch mit Wasser trübt, und zerlegt das Bleisalz unter Wasser mit Hydrothion-Ammoniak. Aus der Lösung des Ammoniaksalzes fällt verdünnte

Schwefelsäure die Anakardsäure als weiche, später erstarrende Masse, welche, wenn sie nach dem Waschen mit Wasser in Weingeist gelöst wird, Schwefel und Schwefelblei zurücklässt. Die weingeistige Lösung ist noch gefärbt, daher man mit Wasser bis zur Trübung vermischt, erhitzt und Bleiessig eintropft, so lange noch Farbstoff (zugleich mit etwas Anakardsäure) in Form dunkler Oeltropfen abgeschieden wird. Aus dem Niederschlage kann die Säure durch Lösen in Weingeist, Zusatz von Wasser bis zur Trübung, Eintropfen von Bleiessig, Entfernen des gefärbten Niederschlages und weitere Behandlung der Flüssigkeit gewonnen werden. — Die aufstehenden Flüssigkeiten kocht man mit feuchtem kohlensauren Baryt, beseitigt die nach 12 Stunden abgeschiedene braune Decke und fällt die nun farblose Lösung nach Zusatz von Weingeist bei Siedhitze mit weingeistigem Bleizucker, welcher Niederschlag nach dem Auswaschen mit weingeistiger Schwefelsäure zerlegt wird. Nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Bleioxyds, Abdestilliren des Weingeists und Zusatz von Wasser scheidet sich die Anakardsäure als später erstarrendes Oel aus.

Eigenschaften. Weisse Krystallmasse, welche bei 26° schmilzt und beim Erkalten langsam krystallisch erstarrt. In der Kälte geruchlos, wird bei 100° riechend, ohne an Gewicht zu verlieren, auch bei 150° werden keine condensirbaren Producte entwickelt. Schmeckt schwach gewürzhaft, dann brennend, aber wirkt nicht blasenziehend. Macht auf Papier Fettflecke, röthet in weingeistiger Lösung Lackmus stark.

Berechn. nach Städeler.			Städeler. Mittel.
44 C	264	75,04	75,05
32 H	32	9,07	9,18
7 O	56	15,89	15,77
$C^{44}H^{32}O^{7}$	352	100,00	100,00

Städeler's Formel ist nicht annehmbar, aber eine andere aus den Analysen nicht zu berechnen. Limpricht (*Lehrb.* 1103) verdoppelt die Formel, mit mehr Wahrscheinlichkeit dürfte die Säure für ein Gemenge zu halten sein, vielleicht fette Säuren haltend. Kr.

Zersetzungen. 1. Liefert über 200° ein farbloses dünnes Oel als Destillat. — 2. Zerfliesst bei längerem Einwirken der *Luft* und wird ranzig. — *Brennt* mit heller russender Flamme. — 3. *Vitriolöl* löst die Säure reichlich mit schwach blutrother Farbe und scheidet beim Anziehen von Wasser zähes Harz ab, welches sich in Ammoniak löst und durch Säuren wieder gefällt wird. — 4. Färbt kalte *Salpetersäure* von 1,3 spec. Gew. gelb und wird zur hellgelben fadenziehenden Masse; heisse Salpetersäure erzeugt unter Freiwerden von viel Salpetergas gelben Schaum, welcher sich dann löst, und scheint Korksäure und Buttersäure zu bilden.

Verbindungen. Bildet mit den *Basen* theils krystallische, theils amorphe Salze, welche bei 100° wenig an Gewicht verlieren, aber Fettgeruch entwickeln. Sie sind nach Städeler *einfach-* oder *halbsauer*.

Ammoniaksalz. — Die dickflüssige Lösung von Anakardsäure in wässrigem Ammoniak lässt beim Verdunsten im Vacuum eine Seife, in Wasser erst auf Zusatz von Ammoniak löslich und durch Salmiak aus der Lösung fällbar.

Kalisalz. — Trägt man in mässig verdünnte Kalilauge Anakardsäure, so lange sich davon löst, so entsteht eine durch Wasser nicht fällbare Flüssigkeit, welche beim Einleiten von Kohlensäure weisse Flocken abscheidet. Wird die Flüssigkeit mit dem Niederschlage im Vacuum verdunstet und der Rückstand mit Aether ausgezogen, so lässt derselbe beim Verdunsten weisse amorphe Masse, leicht in Weingeist und Wasser löslich, durch Salzlösungen fällbar. Sie hält 12,06 Proc. Kali, ist also 1-fach-saures Salz = $C^{44}H^{31}KO^{7}$ (Rechn. = 14,22 Proc. KO).

Barytsalz. — Der aus salzsaurem Baryt durch anakardsaures Ammoniak gefällte Niederschlag bräunt sich beim Trocknen und hält bei 80° 31,80 Proc. Baryt (Rechn. für $C^{44}H^{30}Ba^{2}O^{7}$ = 31,41 Proc. BaO).

Kalksalz. — Weingeistiger salzsaurer Kalk fällt aus weingeistiger Anakardsäure erst auf Zusatz von Ammoniak Körner oder Gallerte, welche zu braunen Stücken austrocknet. Hält bei 60° 13,76, bei 100° 13,97 Proc. Kalk ($C^{44}H^{30}Ca^2O^7$ = 14,33 Proc. CaO).

Bleisalz. — Aus der kochenden weingeistigen Säure fällt weingeistiger Bleizucker schweren körnigen mikrokrystallischen Niederschlag, der beim Aufbewahren gelb und ranzig wird.

			Städeler. Mittel.
44 C	264	47,43	47,23
30 H	30	5,37	5,43
5 O	40	7,18	6,92
2 PbO	224	40,02	40,42
$C^{44}H^{30}Pb^2O^7$	558	100,00	100,00

Verbindung des Bleisalzes mit Bleizucker. — Als im Winter die ätherische Lösung von Anakardsäure und Kardol, wie sie durch Ausziehen des Perikarpiums erhalten wird, abgedampft, in Weingeist gelöst, mit Wasser bis zur Trübung vermischt und mit weingeistigem Bleizucker gefällt wurde, so dass die meiste Anakardsäure nebst Farbstoff als braunes Harz niederfiel, lieferte dieser Niederschlag, welcher nach dem Waschen mit Weingeist in warmem essigsäurehaltigen Weingeist gelöst wurde, eine braune trübe Flüssigkeit, aus welcher nach Entfernung des Bodensatzes in der Kälte das Doppelsalz anschoss. Es bildet weisse perlglänzende Blätter, dem Gallenfett ähnlich, luftbeständig und talkartig anzufühlen. Entwickelt mit Vitriolöl Essigsäure. Bläht sich beim Erhitzen zum weissen Schaum auf, welcher viel Essigsäure ausgiebt, dann zum farblosen Oel zusammenfliesst, sich bräunt und zersetzt. — Wird in warmem Wasser zäh, ohne sich zu lösen. Löst sich nicht in kaltem Weingeist und zerfällt beim Kochen damit unter Ausscheidung von anakardsaurem Bleioxyd. Aether zieht aus dem Doppelsalze anakardsaures Bleioxyd, essigsaures zurücklassend.

	Bei 50°.		Städeler.
48 C	288	46,71	47,07
34 H	34	5,50	5,55
9 O	72	11,66	10,94
2 PbO	224	36,13	36,35
$C^{44}H^{31}PbO^7 + C^4H^3PbO^4$	618	100,00	100,00

Das Ammoniaksalz fällt die *Kobaltsalze* violett, die *Nickelsalze* weiss, *schwefelsaures Eisenoxydul* weiss.

Eisenoxydsalz. — Aus dem Gemenge von weingeistiger Anakardsäure mit weingeistigem salzsauren Eisenoxyd fällt nicht bis zur Neutralisation zugesetztes Ammoniakwasser dunkelbraunen harzigen Niederschlag, welcher bei 60° 18 Proc. Eisenoxyd hält.

Silbersalz. — Aus conc. weingeistiger Anakardsäure fällt weingeistiger Silbersalpeter weissen Niederschlag, welcher sich am Lichte langsam und wenig schwärzt, ausser wenn man noch überschüssiges Ammoniak zusetzte. — Zersetzt sich bei 130°, indem es zur schön stahlblauen Masse zusammenfliesst. Löst sich in Weingeist, besonders in säurehaltigem.

	Bei 80°.		Städeler.
44 C	264	57,56	57,56
31 H	31	6,74	6,82
6 O	48	10,45	10,25
AgO	116	25,25	25,37
$C^{44}H^{31}AgO^7$	459	100,00	100,00

Anakardsäure löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*. Sie lässt sich durch Einleiten von Salzsäuregas in ihre weingeistige Lösung nicht in Vinester verwandeln.

Sauerstoffkern $C^{42}H^{22}O^{4}$.

Helenin.

$$C^{42}H^{28}O^{6} = C^{42}H^{22}O^{4},O^{2}?$$

GEOFFROY. *Dessen Traité de la matière medicale* 6, 247.
NEUMANN. *Dessen Chemie*, Dresden 1755, 1, 746.
DEHNE. *Crell chem. J.* 3, 12.
HOFFMANN. *Taschenbuch* 1787, 150.
KRÜGER u. CORVINUS. *Scher. J.* 7, 575.
FUNKE. *A. Tr.* 18, 1, 74; *Ann. Chim.* 76, 102.
JOHN. *Dessen chem. Schriften* 4, 64.
FR. NEES V. ESENBECK. *Br. Arch.* 28, 3.
GERHARDT. *Ann. Chim. Phys.* 72, 163; *Ann. Pharm.* 34, 192; Ausz. *J. pr. Chem.* 20, 47. — *N. Ann. Chim. Phys.* 12, 188; *Rev. scient.* 19, 15; *J. pr. Chem.* 35, 66; Ausz. *Berz. Jahresber.* 25, 659.

Alantcampher.

Schon früh von LEFÉBURE, GEOFFROY u. SPIESS bemerkt, von HOFFMANN, KRÜGER u. CORVINUS genauer beschrieben, von GERHARDT ausführlich untersucht.

Vorkommen. In der Wurzel von *Inula Helenium.* Krystallisirt mit Harz verunreinigt aus der *Tinctura Helenii*, KRÜGER u. CORVINUS, krystallisirt oder sublimirt häufig aus dem weingeistigen Extract. S. RUMP (*N. Br. Arch.* 32, 215), H. MÜLLER (*N. Br. Arch.* 32, 216, GROENEWEG (*N. Br. Arch.* 37, 266). — RÖTTSCHER (*N. Br. Arch.* 30, 169) hielt solche Krystalle für Benzoesäure. — 5 bis 6 Jahr alte Alantwurzel liess beim Trocknen im Backofen Helenin sublimiren, das aus frischer Wurzel nicht erhalten wurde. RICH (*N. J. Pharm.* 5, 74).

Feine, weisse Nadeln von 75° Schmelzpunct, welche aus *Extractum Esulae spirituosum*, welches aus alter Wurzel bereitet war, bei längerem Stehen des geistigen Auszuges krystallisirten, hielten 64,01 C, 9,27 H und 26,72 O, der Formel $C^{16}H^{14}O^{5}$ entsprechend, nicht übereinstimmend mit GERHARDT's Analyse des Helenins. HOYER (*Pharm. Viertelj.* 13, 554).

Darstellung. 1. Man kocht die frische, in Scheiben geschnittene Wurzel mit Weingeist von 80 Proc. aus und vermischt das heisse Filtrat mit dem 3- bis 4-fachen Maass kalten Wassers, wo es sich schwach trübt und in 24 Stunden Helenin in weissen Nadeln absetzt. DELFFS (*Pogg.* 80, 440). GERHARDT zieht die frische Wurzel mit Weingeist von 86° aus, destillirt den meisten Weingeist ab und erkältet, wo das Helenin krystallisirt. Es ist durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist zu reinigen. — Aus der abgedampften Tinctur der trocknen Wurzel scheidet sich eine schwer zu reinigende braune Oelschicht, die beim Erkalten erstarrt. GERHARDT. — 2. Man destillirt die Wurzel mit 5 Th. Wasser, wo das Helenin als Oel übergeht und zum Theil am Boden erstarrt, zum Theil aus dem Destillat in Nadeln anschiesst. FUNKE. JOHN. Das Destillat setzt braune Flocken ab, welche durch Auflösen in Weingeist und Verdunsten Helenin liefern, während Oel gelöst bleibt. NEESENBECK. So wird reines Helenin, aber in zu kleiner Menge erhalten. GERHARDT.

Eigenschaften. Weisse, vierseitige, zerreibliche Säulen. GERHARDT. Nach GERHARDT leichter, nach Anderen schwerer als Wasser. Von sehr schwachem Geruch und Geschmack, GERHARDT, riecht nach älteren Angaben nach Alant, schmeckt eigenthümlich gewürzhaft. Der Dampf wirkt betäubend. JOHN. Schmilzt bei 72° zum Oel und gesteht beim Erkalten krystallisch, nicht mehr, wenn es einige

Minuten im Schmelzen erhalten wurde. GERHARDT. Lässt sich unzersetzt in talkartigen Blättchen sublimiren und mit Wasserdämpfen destilliren. Kocht nach GERHARDT bei 275 bis 280° mit sehr schwachem Geruch und unter einiger Zersetzung. Neutral.

			DUMAS. (J. pr. Chem. 4, 434).		GERHARDT. Mittel. Früher.	Später.
42 C	252	76,83	76,9		76,15	76,46
28 H	28	8,53	8,8		8,54	8,66
6 O	48	14,64	14,3		14,31	14,88
$C^{42}H^{28}O^6$	328	100,00	100,00		100,00	100,00

Früher nach GERHARDT $C^{30}H^{20}O^4$, nach DUMAS $C^{14}H^9O^2$.

Zersetzungen. 1. Löst sich in mässig verdünnter *Salpetersäure*, durch Wasser unverändert fällbar; rauchende oder heisse verdünnte Salpetersäure bilden unter Freiwerden von viel Salpetergas ein rothes Harz = Nitrohelenin. Ein Mal wurden feine Krystalle erhalten, verschieden von Oxalsäure. — 2. Löst sich in *Vitriolöl* mit rother Farbe, durch Wasser anfangs unverändert fällbar, die Lösung schwärzt sich beim Stehen oder Erwärmen, lässt schweflige Säure entweichen und auf Wasserzusatz schmutzigbraune Flocken fallen. Die Lösung von Helenin in rauchender Schwefelsäure scheidet mit Wasser gelbe Harzflocken ab, während freie Schwefelsäure und *Heleninschwefelsäure* gelöst bleiben, deren leicht lösliches bitteres Barytsalz sich bei gelindem Verdunsten zersetzt. Beim Destilliren von Helenin mit Vitriolöl geht kein Oel über. — 3. Liefert beim Destilliren mit wasserfreier *Phosphorsäure* Helenen (VII, 1440). — 4. Helenin wird bei gewöhnlicher Temperatur durch trocknes *Chlorgas* auch im Sonnenlichte nicht verändert, beim Ueberleiten von Chlor über geschmolzenes Helenin werden Chlorhelenin und Salzsäuregas erzeugt. — 5. Verschluckt *Salzsäuregas* und färbt sich violett. *Zweifach-Chlorzinn* und *Dreifach-Chlorantimon* färben Helenin dunkelroth. — 6. Wird durch Erhitzen mit wässrigem oder weingeistigem *Kali* nicht zersetzt, beim Erhitzen mit schmelzendem Kalihydrat verflüchtigt sich das meiste, ein Theil verkohlt. Erhitzt man mit *Kalk-Kalihydrat* auf 250°, so entweicht reichlich Wasserstoffgas, der Rückstand in Wasser gelöst, lässt auf Zusatz von Salzsäure viele klebrige Harzflocken fallen; destillirt man mit trocknem *Kalk*, so geht ein gelbes Oel von Acetongeruch über. GERHARDT.

Helenin löst sich nicht in *Wasser*. NESENBECK. GERHARDT. Es löst sich kaum in kaltem, sehr wenig in kochendem Wasser. KRÜGER u. CORVINUS. Es verschluckt Salzsäuregas, löst sich in Vitriolöl und in Salpetersäure s. o. Es verschluckt *schweflige Säure* und bildet eine Flüssigkeit, die bei vermindertem Druck das Gas abgiebt und wieder krystallisch wird. BINEAU (N. Ann. Chim. Phys. 24, 335).

Löst sich in heisser conc. *Kalilauge*, durch Säuren unzersetzt fällbar. GERHARDT. — Löst sich in conc. *Essigsäure*, die farblose Lösung setzt beim Verdunsten oder bei Zusatz von Wasser Heleninkrystalle ab. GERHARDT. — Löst sich schwierig in kaltem, leicht

in heissem *Weingeist*, daraus beim Verdunsten krystallisirend und durch Wasser in Flocken fällbar. KRÜGER u. CORVINUS. — Leicht löslich in *Aether*, *Terpenthinöl*, JOHN, *flüchtigen* und *fetten Oelen* und in *Kreosot*. GERHARDT. NESENBECK.

Nitrohelenin.

GERHARDT. *Ann. Chim. Phys.* 72, 172.

Man erwärmt Helenin mit mässig concentrirter überschüssiger Salpetersäure, bis sich das gebildete Product in Ammoniak löslich zeigt, tropft die Lösung in Wasser und reinigt den gelben Niederschlag durch Auflösen in Weingeist und Fällen mit Wasser.

Gelbe zerreibliche Masse, die Stickstoff, im Mittel 55,38 Proc. C, 5,98 H und Sauerstoff hält. GERHARDT gab früher die Formel $C^{30}X^2H^{18}O^4$.

Nicht unzersetzt flüchtig. — Wird durch überschüssige Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt. — Entwickelt mit schmelzendem Kalihydrat Ammoniak.

Löst sich wenig in *Wasser*, leicht in *Salpetersäure*. Löst sich in wässrigem *Ammoniak* sehr leicht mit rother Farbe, durch Säuren als rostbraunes Pulver, auch durch Blei- und Silbersalze fällbar. — Löst sich leicht in *Weingeist*.

Chlorhelenin.

$$?\,C^{42}Cl^4H^{24}O^6 = C^{42}Cl^4H^{24}O^4,O^2.$$

GERHARDT. *Ann. Chim. Phys.* 72, 175. — *N. Ann. Chim. Phys.* 12, 189.

Chlorhydrate de Chlorhellenine.

Bildung. Vergl. VII, 1915.

Darstellung. Man leitet trocknes Chlorgas über im Wasserbade geschmelzenes Helenin, so lange die zäh gewordene Masse noch Salzsäuredämpfe ausstösst, und kocht den Rückstand mit Weingeist aus. Die aus der gelben Tinctur sich beim Erkalten abscheidenden gelben Flocken werden gewaschen und im Vacuum bei 100° getrocknet.

Gelbes Pulver, leichter als Wasser.

			GERHARDT. Mittel. a.	b.	c.
42 C	252	54,08	47,39	52,3	52,5
24 H	24	5,15	5,51	5,7	5,7
4 Cl	142	30,47	37,10	30,6	30,2
6 O	48	10,30	10,00	11,4	11,6
$C^{42}H^{24}Cl^4O^6$	466	100,00	100,00	100,0	100,0

a, b und c von verschiedener Darstellung. GERHARDT selbst hält die Formel für unsicher (*Traité* 4, 297).

Lässt beim *Erhitzen* unter Schmelzung viel Salzsäuregas entweichen und ein chlorhaltiges Harz zurück, das bei stärkerer Hitze verkohlt. — Brennt schwierig mit grüngesäumter Flamme. — Giebt mit *Vitriolöl* schön kermesinrothe Färbung, die durch Wasser verschwindet. — Löst sich leicht in heisser *Kalilauge* unter Bildung von Chlorkalium, aus der gelbrothen Lösung fällt Salzsäure rothe chlorhaltige Harzflocken. — Beim Ueberleiten über rothglühenden *Aetzkalk* wird Naphtalin erhalten, während viel Kohle bleibt.

Löst sich nicht in *Wasser*; wenig in kaltem, leichter in heissem *Weingeist* mit gelber Farbe, durch Wasser in leichten Flocken fällbar. — Löst sich nicht leicht in *Aether*.

Sauerstoffkern $C^{42}H^{22}O^{10}$.

Philygenin.

$$C^{42}H^{24}O^{12} = C^{42}H^{22}O^{10},H^2O^2.$$

Bertagnini. *Ann. Pharm.* 92, 109. — u. Luca. *Compt. rend.* 51, 368.

Wird beim Kochen von Philyrin mit verdünnter Salzsäure neben Traubenzucker erhalten und scheidet sich in Harztropfen aus.

Weisse perlglänzende Krystallmasse, ohne Gewichtsverlust und ohne Zersetzung schmelzbar.

	Krystalle.		Bertagnini.	Bertagnini u. Luca.
42 C	252	67,74	67,71	67,67
24 H	24	6,45	6,67	6,46
12 O	96	25,81	25,62	25,87
$C^{42}H^{24}O^{12}$	372	100,00	100,00	100,00

Polymer mit Saligenin (VI, 179).

Wird durch *Salpetersäure* lebhaft angegriffen, durch *Vitriolöl* amaranthroth gefärbt, durch verdünnte Säuren und durch alkalische Kupferoxydlösung nicht verändert. — Erzeugt mit *Chlor*, *Brom* und *Salpetersäure* die folgenden Producte:

Dibromphilygenin $C^{42}Br^2H^{22}O^{12}$; *Dichlorphilygenin* $C^{42}Cl^2H^{22}O^{12}$;
Nitrophilygenin $C^{42}XH^{23}O^{12}$; *Dinitrophilygenin* $C^{42}X^2H^{22}O^{12}$;
Bromnitrophilygenin $C^{42}BrXH^{22}O^{12}$; *Chlornitrophilygenin* $C^{42}ClXH^{22}O^{12}$.

Löst sich kaum in kaltem, sehr wenig in kochendem *Wasser*. — Löst sich in *Kali* und *Ammoniak*, in *Weingeist* weniger als Philyrin, leicht in *Aether*, daraus krystallisirend.

Glucosid des Philygenin's.

Philyrin.

$$C^{54}H^{34}O^{22} = C^{42}H^{24}O^{12},C^{12}H^{10}O^{10}.$$

Carboncini. *Gaz. eclettica di chimica. November* 1836; *Repert.* 58, 323; *Ann. Pharm.* 24, 242; *Berz. Jahresber.* 17, 306.
C. Bertagnini. *Ann. Pharm.* 92, 109; *Pharm. Centr.* 1855, 124; *Pharm. Viertelj.* 4, 436; *N. Phil. Mag.* 9, 78; *N. Ann. Chim. Phys.* 43, 351.
Bertagnini u. Luca. *Compt. rend.* 51, 368; Ausz. *Krit. Zeitschr.* 3, 779; *Chem. Centr.* 1861, 29.

Phillyrin, richtiger Philyrin, von φιλυρα. Wittstein (*Pharm. Viertelj.* 4, 436).

Vorkommen. In der Steinlinde, *Philyrea latifolia* u. *media*, am meisten in der Rinde, weniger in den Blättern.

Darstellung. Man engt den Absud der grobgepulverten Rinde ein, bis er das Vierfache vom Gewicht der angewandten Rinde beträgt, klärt mit Eiweiss, versetzt nach einigem Abkühlen mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaction, lässt 20 bis 30 Tage stehen, sammelt den entstandenen Absatz, trocknet, pulvert und zieht ihn mit kochendem Weingeist von 55° aus. Die Tincturen

werden mit Thierkohle digerirt, filtrirt, durch Abdestilliren vom Weingeist befreit und mit Wasser vermischt zum Krystallisiren hingestellt. CARBONCINI. BERTAGNINI behandelt den Absud der Rinde mit Bleioxyd oder Kalk und lässt aus dem eingeengten Filtrat das Philyrin krystallisiren.

Die Krystalle verlieren ihr Wasser (s. unten) neben Vitriolöl oder beim Erwärmen, worauf das trockne Philyrin bei 160° zur farblosen Flüssigkeit schmilzt, welche beim Erkalten zur durchsichtigen rissigen Masse erstarrt. — Geruchlos, kaum bitter, BERTAGNINI; nach CARBONCINI für sich anfangs geschmacklos, dann oder in Lösung sehr bitter und herbe schmeckend.

	Wasserfrei.		BERTAGNINI u. DE LUCA. Mittel.
54 C	324	60,67	60,53
34 H	34	6,37	6,37
22 O	176	32,96	33,10
$C^{54}H^{34}O^{22}$	534	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Geschmolzenes Philyrin färbt sich beim *Erhitzen* auf 200° schwach roth, dann dunkler, entwickelt bei 250° brenzliche Dämpfe und brennbares Gas und lässt bei 280° Kohle. — 2. Löst sich in *Vitriolöl* unter Zersetzung mit rothvioletter Farbe. — 3. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter *Salzsäure* in Philygenin und Traubenzucker. $C^{54}H^{34}O^{22} + 2HO = C^{42}H^{24}O^{12} + C^{12}H^{12}O^{12}$. Diese Spaltung wird nicht durch Emulsin und nicht durch Weinhefe bewirkt, aber der Milchsäuregährung unterworfen liefert Philyrin ebenfalls Philygenin und die Zersetzungsproducte des Zuckers. — 4. *Brom*, *Chlor* und *Salpetersäure* erzeugen abgeleitete Producte, denen des Philygenins entsprechend (VII, 1917). Brom- und Chlorphilyrin krystallisiren in Nadeln und zerfallen mit verdünnten Säuren in Brom- und Chlorphilygenin und Zucker. — Verdünnte Salpetersäure erzeugt gelbe seidenglänzende Krystalle, concentrirtere Krystallkörner, kochende concentrirte Säure bildet unter Entweichen von salpetriger Säure und Kohlensäure Oxalsäure und glänzende Blättchen. — 5. Philyrin wird durch *alkalische Kupferoxydlösung* nicht verändert. BERTAGNINI.

Verbindungen. — *Gewässertes Philyrin.* — Das aus seinen Lösungen in weissen sehr leichten silberglänzenden Schuppen anschiessende Philyrin hält wechselnde Mengen Krystallwasser, welches neben Vitriolöl oder beim Erwärmen auf 50 bis 60° entweicht. BERTAGNINI u. DE LUCA. Früher gab BERTAGNINI den Wassergehalt zu 4,7 Proc. (3 At. = 4,8 Proc.) an.

	Krystalle.		BERTAGNINI. Mittel.
54 C	324	57,75	57,77
37 H	37	6,60	6,73
25 O	200	35,65	[illegible]
$C^{54}H^{34}O^{22} + 3Aq$	561	100,00	[illegible]

Philyrin löst sich in 1300 Th. Wasser von 9°, reichlich in kochendem, BERTAGNINI u. DE LUCA; nicht in kalten verdünnten *Säuren*, aber in warmer *Essigsäure*, daraus beim Erkalten unverändert krystallisirend. CARBONCINI. Wird durch wässriges *Ammoniak* oder durch *Alkalien* nicht verändert, nicht durch *Metallsalze* gefällt. BERTAGNINI.

Löst sich in 40 Th. *Weingeist* von 9° Temp., leichter in heissem; nicht in *Aether*, BERTAGNINI, nicht in *flüchtigen* und *fetten Oelen*. CARBONCINI.

Stammkern $C^{42}H^{34}$; *Sauerstoffkern* $C^{42}H^{22}O^{12}$.

Columbin.

$$C^{42}H^{22}O^{14} = C^{42}H^{22}O^{12},O^{2}.$$

WITTSTOCK. *Pogg.* 19, 298; *Berz. Jahresber.* 11, 288.
BUCHNER. *Repert.* 37, 418.
LEBOURDAIS. *N. Ann. Chim. Phys.* 24, 63; *Ann. Pharm.* 67, 251; *J. pr. Chem.* 45, 363.
BÖDEKER. *Ann. Pharm.* 69, 47; Ausz. *Pharm. Centr.* 1849, 145; *Chem. Gaz.* 1849, 149; *Lieb. Kopp* 1849, 477.

Der Bitterstoff der Columbowurzel von *Menispermum palmatum*, von WITTSTOCK entdeckt, nachdem schon PLANCHE (*Bull. Pharm.* 3, 289) ein bitteres Extract als Columbobitter beschrieben hatte. — Ist in den Zellen der Wurzel in Krystallen abgelagert. BÖDEKER.

Darstellung. Man zieht die Wurzel mit Weingeist von 75 Proc. aus, destillirt den Weingeist ab, bringt den Rückstand im Wasserbade zur Trockne, nimmt wieder mit Wasser auf und schüttelt die trübe dickflüssige Lösung wiederholt mit Aether, so lange dieser noch Columbin aufnimmt. Die aufschwimmenden Aetherschichten, abgehoben und der Destillation, bis zur Entfernung des meisten Aethers unterworfen, lassen beim Erkalten das meiste Columbin auskrystallisiren, von dem sich der Rest beim Stehen der ölreichen Mutterlauge ausscheidet. Man reinigt durch Waschen mit kaltem Aether, Auspressen und Umkrystallisiren aus kochendem absoluten Aether, bis alles Fett beseitigt ist, was man an der völligen Löslichkeit des Columbins in kochender Essigsäure erkennt. BÖDEKER. WITTSTOCK zieht entweder die Wurzel mit Aether aus, lässt an der Luft verdunsten und reinigt die Krystalle durch Auflösen in Essigsäure, oder er engt den mit Weingeist von 0,835 spec. Gew. bereiteten Auszug auf $^1/_3$ ein, wo das Columbin, aber unreiner krystallisirt. — 16 Unzen Wurzeln liefern 1 Drachme Columbin. WITTSTOCK.

LEBOURDAIS zieht die gepulverte Wurzel mit kaltem Wasser aus und lässt das Infusum durch gereinigte Thierkohle fliessen, welche Columbin und Farbstoff entzieht. Wird die Kohle mit wenig kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und mit heissem Weingeist ausgezogen, so nimmt dieser das Columbin auf und lässt es beim Verdunsten in gefärbten Krystallen. Längeres Waschen der Thierkohle mit Wasser entzieht ihr den meisten Bitterstoff wieder, so dass sie nur wenig davon neben fast allem Farbstoff behält, wird dieses columbinhaltige Wasser durch frische Kohle geseiht, so setzt es wieder alles Columbin ab, welches nach dem Trocknen mit heissem Weingeist ausgezogen und durch Verdunsten rein erhalten werden kann.

Eigenschaften. Weisse oder durchscheinende Säulen und feine Nadeln, 2- und 2-gliedrig. Krystalle wie Fig. 55, dazu aber m aus Fig. 53. Zwischen m und u noch Flächen eines zweiten Prisma's, zu schmal zum Messen. u : u = 125°30'; u : i = 152°45'; u : m = 117°15'; i : i' = 167°19'; i : l = 123°39½'; i : u = 119°31'. Krystallflächen glatt und glänzend; Spaltbarkeit anscheinend nicht vorhanden. G. Rose (*Pogg.* 19, 441). Geruchlos, schmeckt sehr bitter. Neutral. Schmilzt in der Wärme wie Wachs. Wittstock.

	Bei 115°.		Liebig. (*Pogg.* 21, 30).	Bödeker. Mittel.
42 C	252	65,28	65,45	65,20
22 H	22	5,69	6,17	5,98
14 O	112	29,03	28,38	28,82
$C^{42}H^{22}O^{14}$	386	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. Zersetzt sich in der Hitze und *verbrennt* mit Russ. — *Vitriolöl* färbt Columbin orange, dann dunkelroth, aus der Lösung fällt Wasser rostfarbenen Niederschlag. — Wird durch *Salpetersäure* von 1,25 spec. Gew. erst beim Erwärmen unter Entwicklung von wenig rothen Dämpfen gelöst und durch Wasser theilweis aus der Lösung gefällt. Wittstock. — Beim Schmelzen mit *Kalihydrat* entstehen durch Säuren fällbare braune Flocken. — Wird durch *Emulsin* nicht zersetzt. Bödeker.

Löst sich in wässrigen *Alkalien,* durch Säuren fällbar. — Wird aus der weingeistigen oder essigsauren Lösung weder durch *Bleizucker*, *Silbersalpeter*, noch durch andere Metallsalze gefällt. Wittstock.

Löst sich in *Essigsäure* von 1,040 spec. Gew. so leicht wie in kochendem Weingeist und schiesst daraus in regelmässigen Formen an. — Löst sich in 30 bis 40 Th. kochendem *Weingeist* von 0,835 spec. Gew., sehr wenig in kaltem Weingeist und *Aether*, doch schmecken die Lösungen sehr bitter. — Löst sich etwas in *flüchtigen Oelen.* — Nicht fällbar durch *Gallustinctur* aus der weingeistigen oder essigsauren Lösung. Wittstock.

Anhang zu Columbin.

Columbosäure.

Bödeker. *Ann. Pharm.* 69, 47.

Findet sich [neben Berberin (VII, 1612) und Columbin] in der Columbowurzel.

Man zieht das trockne weingeistige Extract der Wurzel mit heissem Kalkwasser aus und versetzt das Filtrat mit nicht überschüssiger Salzsäure, wo ein gelber amorpher Niederschlag entsteht. Oder man vermischt die trübe wässrige Lösung des weingeistigen Extracts mit etwas Salzsäure und filtrirt den amorphen Niederschlag ab, bevor sich Berberinsalz beimengt. Man entzieht dem Niederschlage beigemengtes Berberin durch Waschen mit Wasser, Columbin durch Auskochen mit Aether, wobei indess auch Columbosäure in Lösung geht, löst den Rest in Kalilauge und leitet Kohlensäure ein, wodurch wenig braune Flocken gefällt werden. Das Filtrat scheidet beim Uebersättigen mit Salzsäure die Columbosäure in weissen Flocken aus, welche sich beim Auswaschen mit Wasser zum blassstrohgelben Pulver verdichten.

Amorphes Pulver, bleibt beim Verdunsten seiner Lösungen als Firniss zurück. Röthet stark Lackmus. Weniger bitter als Columbin.

Die bei 40° getrocknete Säure verliert bei 100° 2,52 Proc. Wasser, bei 115° noch ebensoviel, im Ganzen 2 Atomen entsprechend (Rechn. = 4,53 Proc. HO).

	Bei 115°.		Bödeker.
42 C	252	66,49	66,64
23 H	23	6,07	6,29
13 O	104	27,44	27,07
$C^{42}H^{22}O^{12}$ + Aq?	379	100,00	100,00

Bödeker vermuthet noch Wasser in der Säure.

Verbrennt auf Platinblech mit Flamme. — Wird durch kalte *Salpetersäure* nicht zersetzt, durch warmes *Vitriolöl* gelöst und durch Wasser wieder gefällt.

Löst sich fast gar nicht in *Wasser*, in verdünnter *Kalilauge* mit hell braungelber Farbe. — Aus der weingeistigen Lösung fällt weingeistiger *Bleizucker* ein gelbes Bleisalz, welches bei 100° 30,19 Proc. Bleioxyd hält, aber bei 130° noch 4,29 Proc. Wasser verliert.

Löst sich in *Weingeist* mit hellgelber Farbe, sehr wenig in kaltem *Aether*, besser in *Essigsäure*.

Stammkern $C^{42}H^{36}$; *Sauerstoffkern* $C^{42}H^{18}O^{18}$.

Euxanthinsäure.

$$C^{42}H^{18}O^{22} = C^{42}H^{18}O^{18},O^{4}.$$

J. Stenhouse (1844). *Phil. Mag. J.* 25, 322; *Ann. Pharm.* 51, 423.
O. L. Erdmann. *J. pr. Chem.* 33, 190; 37, 386; Ausz. *N. J. Pharm.* 10, 154. — *J. pr. Chem.* 71, 195.
Laurent. *Compt. chim.* 1849, 377; Ausz. *Compt. rend.* 26, 33; *Lieb. Kopp* 1849, 456.

Purreesäure. Purreic acid. Acide euxantique ou purréique.

Von Stenhouse und Erdmann gleichzeitig entdeckt, von Letzterem ausführlicher untersucht.

Vorkommen. Im Purree (*Jaune indien, Kameelharn*), einem aus Indien und und China stammenden Farbematerial zweifelhaften Ursprungs, als euxanthinsaure Magnesia etwa 50 Proc. desselben ausmachend. Stenhouse. Vergl. über die Abstammung des Purree's: Guibourt (*Rev. scient.* 14, 18 u. 23), Batka (*J. pr. Chem.* 33, 248) und Stenhouse u. Erdmann a. a. O. Findet sich im Handel in 2 Sorten, als rohes Purree und als *Jaune indien purifié*, letzteres wie es scheint, durch Auskochen des rohen Purree's mit Wasser und Versetzen des Rückstandes mit kohlensaurer Magnesia erhalten. Erdmann.

Darstellung. Man kocht Purree mit Wasser aus, so lange dieses noch gefärbt wird (der wässrige Auszug enthält neben geringen Mengen von euxanthinsaurer Magnesia, die sich beim Einengen in schwammigen Flocken abscheidet, Chlorkalium und eine schwarze, pechartige Substanz von Geruch nach Excrementen, in einem anderen Falle statt derselben benzoesaures Kali), und zersetzt den Rückstand durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, wo eine klare Lösung entsteht, die beim Erkalten Euxanthinsäure abscheidet. Die von der niedergefallenen Säure abfiltrirte Mutterlauge liefert beim Einengen noch ein wenig, aber mit Euxanthon vermischte Euxanthinsäure. Diese wird mit kaltem Wasser gewaschen, aus Weingeist umkrystallisirt, um alle Magnesia und anhängende organische

Substanz zu entfernen, in reines krystallisirtes Ammoniaksalz verwandelt, die kochende Lösung desselben mit Salzsäure zersetzt, wo die Säure beim Erkalten niederfällt, welche man nochmals aus Weingeist umkrystallisirt. ERDMANN. STENHOUSE kocht das in kleine Stücke zerschnittene Purree mit Wasser, dem viel Essigsäure zugesetzt ist, filtrirt (auf dem Filter bleiben dunkelbraune Flocken und andere Verunreinigungen), fügt zum Filtrat Bleizucker, so lange noch ein Niederschlag entsteht, welcher braungelb und voluminös ist, wäscht denselben mit kaltem Wasser, zersetzt ihn durch Hydrothion, kocht die Masse mit Weingeist aus und filtrirt vom Schwefelblei ab. Beim Erkalten krystallisirt Euxanthinsäure, welche aber noch viel Magnesia hält, daher man in heissem kohlensauren Natron löst, filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure versetzt, die niederfallende Euxanthinsäure mit kaltem Wasser wäscht, presst, in heissem Wasser löst, nochmals mit Bleizucker fällt, wiederum mit Hydrothion zerlegt und mit Weingeist auskocht. Die aus der weingeistigen Lösung krystallisirende Säure ist noch durch 5- bis 6-maliges Umkrystallisiren aus heissem Weingeist zu reinigen.

Die so erhaltene Euxanthinsäure hält noch 2 At. Wasser, die durch Erhitzen auf 130° zu entfernen sind.

Eigenschaften. Vergl. gewässerte Euxanthinsäure (VII, 1923).

			STENHOUSE. Mittel, bei 100°.	ERDMANN. Mittel, bei 130°.	LAURENT.
42 C	252	56,50	55,08	56,35	56,37
18 H	18	4,04	4,43	4,03	4,07
22 O	176	39,46	40,49	39,62	39,56
$C^{42}H^{18}O^{22}$	446	100,00	100,00	100,00	100,00

ERDMANN gab die Formel $C^{40}H^{16}O^{21}$, STENHOUSE $C^{20}H^{9}O^{11}$, GERHARDT (*N. J. Pharm.* 10, 157) die hier angenommene, welche LAURENT's (*Compt. chim.* 1849, 377) Versuche bestätigten und welche ERDMANN später (*J. pr. Chem.* 71, 195) selbst annahm. — Wenn auch nicht gegen die empirische Richtigkeit dieser Formel, so doch gegen die Beziehungen zwischen Euxanthon (VII, 1609) und Euxanthinsäure, welche sie auszudrücken scheint, sprechen die Bildung von Hamathionsäure neben Euxanthon aus Euxanthinsäure durch Vitriolöl, auch die Bildung von Trichloreuxanthon, $C^{40}Cl^{3}H^{9}O^{12}$ beim Auflösen von Bichloreuxanthinsäure in Vitriolöl. KR.

Zersetzungen. 1. *Verbrennt* auf Platinblech mit heller Flamme. ERDMANN. — 2. Schmilzt beim *Erhitzen* auf 160 bis 180° und wird unter Entwicklung von Kohlensäure und Wasser in Euxanthon verwandelt, das beim stärkeren Erhitzen sublimirt. ERDMANN. STENHOUSE. Dabei tritt ausser Kohlensäure und Wasser kein anderes Product auf. $C^{42}H^{18}O^{22} = C^{40}H^{12}O^{12} + 2CO^{2} + 6HO$. LAURENT. — Im Sublimationsapparat verkohlt die Säure zum Theil und liefert reichliches Sublimat von Euxanthon. STENHOUSE. — 3. Löst sich in *Vitriolöl* reichlich und unter Freiwerden von Wärme mit gelber oder röthlichgelber Farbe ohne Gasentwicklung und gesteht nach einiger Zeit zum Brei von Euxanthon, während Hamathionsäure in Lösung bleibt. ERDMANN. Das Filtrat reducirt alkalische Kupferlösung. W. SCHMID (*Ann. Pharm.* 93, 88).

Verdünnt man die schwefelsaure Lösung mit Wasser, beseitigt das niederfallende Euxanthon und sättigt das Filtrat mit kohlensaurem Baryt, so wird eine gelbe barythaltige Flüssigkeit erhalten, die beim Abdampfen braune Flocken abscheidet und sauer wird. Im Vacuum verdunstet lässt sie ERDMANN's *hamathionsauren Baryt* als braunes Gummi mit 31,43 Proc. Baryt, aus dessen Lösung

Bleiessig das gelbe amorphe Bleisalz fällt (13,89 Proc. C, 1,16 H, 15,75 O, 6,82 SO^3, 62,38 PbO). Die wässrige Hamathionsäure, aus dem Bleisalz durch Hydrothion geschieden, ist ein sehr saurer Syrup. ERDMANN.

4. Wird durch wässriges *Brom* in Bromeuxanthinsäure, durch wässriges *Chlor* in Chloreuxanthinsäure verwandelt, durch überschüssiges Chlor in ein gelbes Pulver, aus dessen brauner Lösung in reinem oder kohlensaurem Ammoniak keine Krystalle erhalten werden. ERDMANN. — 5. Weingeistige Euxanthinsäure wird beim Einleiten von Salzsäuregas zu Euxanthon. ERDMANN.

6. Kalte *Salpetersäure* von 1,31 spec. Gew. verwandelt Euxanthinsäure bei 24-stündigem Stehen in Nitroeuxanthinsäure, ohne dass Lösung erfolgt. Dabei werden Spuren Oxalsäure gebildet. Erhitzt man mit Salpetersäure, so wird unter stürmischer Salpetergasentwicklung eine dunkelrothgelbe Lösung erzeugt, die beim Erkalten Kokkinonsäure abscheidet und Oxalsäure hält; bei fortgesetztem Kochen entsteht Styphninsäure, endlich ist nur noch Oxalsäure vorhanden. ERDMANN. Vergl. V, 694. Das Purree liefert mit reiner Salpetersäure Styphninsäure, mit salzsäurehaltiger viel Oxalsäure. E. KOPP (*Compt. chim.* 1849, 153).

ERDMANN's *Kokkinonsäure* bildet gelbe Krystallkörner mit 38,6 bis 44,5 Proc. C, 1,09 bis 2,07 H, ihr scharlachrothes Kalisalz hält 19,49 Proc. Kali. Wohl ein Gemenge verschiedener Nitrosäuren.

7. Euxanthinsäure wird durch Kochen mit *Braunstein* und *Schwefelsäure* unter Auftreten von Ameisensäure zerlegt. STENHOUSE. — 8. Sie löst sich in schmelzendem *Kalihydrat* mit Scharlachfarbe und wird durch Säuren als Harz gefällt. STENHOUSE. — 9. Euxanthinsäure reducirt *alkalisches Kupferoxyd* nicht. W. SCHMID (*Ann. Pharm.* 93, 88).

Verbindungen. — Mit *Wasser.* — A. *Gewässerte Euxanthinsäure.*

a. *Mit 2 At. Wasser.* — Krystallisirt aus Weingeist in blassstrohgelben, glänzenden Nadeln, die bei 130° 4,35 Proc. Wasser verlieren. ERDMANN. Schmeckt anfangs süsslich, nachher schwach bitter.

	Krystalle.		ERDMANN.
$C^{42}H^{18}O^{22}$	446	96,13	
2HO	18	3,87	4,35
$C^{42}H^{18}O^{22}+2Aq$	464	100,00	

b. *Mit 6 At. Wasser.* — Die durch Salzsäure aus dem Ammoniaksalz gefällte Euxanthinsäure verliert beim Trocknen 10,98 Proc. Wasser. ERDMANN.

			ERDMANN.
$C^{42}H^{18}O^{22}$	446	89,20	
6HO	54	10,80	10,98
$C^{42}H^{18}O^{22}+6Aq$	500	100,00	

B. *Wässrige Lösung.* — Euxanthinsäure löst sich kaum in kaltem, etwas mehr, ERDMANN, leicht in siedendem Wasser. STENHOUSE.

C. *Mit Salzbasen.* — Euxanthinsäure bildet mit den Basen Salze = $C^{42}H^{17}MO^{22}$, welche häufig, auch nach dem Trocknen bei 100° Krystallwasser halten. Die hier angenommenen Formeln LAURENT's (*Compt. chim.* 1849, 377) unterscheiden sich von denen GERHARDT's (*Traité* 3, 768), welcher kein Wasser in dem bei 100° getrockneten Ammoniak- und Kalisalz annimmt.

Die Säure löst sich in reinen und kohlensauren Alkalien leicht, im letzteren unter Entweichen von Kohlensäure. Die Salze der Alkalien und des Ammoniaks lösen sich sehr leicht in reinem Wasser, kaum in concentrirten Lösungen der kohlensauren Alkalien und des kohlensauren Ammoniaks. ERDMANN. Die wässrige Säure fällt nicht die Lösungen der Kalk-, Baryt-, Strontian-, Magnesia- und Silbersalze. STENHOUSE. Die löslichen euxanthinsauren Salze fällen die meisten Metallsalze gelb, die Niederschläge sind löslich in reinem Wasser, unlöslich in den Salzlösungen, in denen sie sich bildeten. Sie fällen *salzsauren Kalk* und *Baryt* gelblichweiss gallertartig, *schwefelsaures Manganoxydul*, *Nickeloxyd* und *Zinkoxyd* citronengelb, aus *schwefelsaurem Eisenoxydul* weissen, bald grünbraun, fast schwarz werdenden, aus *schwefelsaurem Eisenoxyd* schwarzgrünen Niederschlag. Sie fällen *salzsaures Quecksilberoxyd* erst nach einiger Zeit gelblich, *salpetersaures Silberoxyd* gelblich, gallertartig, welcher letztere Niederschlag am Lichte braun wird und sich beim Waschen mit kaltem Wasser löst. ERDMANN. — Die euxanthinsauren Salze werden durch Mineralsäuren, weniger vollständig durch Essigsäure, unter Ausscheidung krystallischer Euxanthinsäure zerlegt. Die mit viel überschüssigem Kali versetzte und zum Sieden erhitzte Lösung des euxanthinsauren Kali's scheidet mit Salzsäure amorphen halbflüssigen Niederschlag aus, der zum Theil in Oeltropfen in der Flüssigkeit schwimmt und sich erst allmählich in krystallische Euxanthinsäure verwandelt. — Sie lassen beim Erhitzen im offenen Schälchen gelbe Dämpfe von Euxanthon sublimiren. ERDMANN.

Euxanthinsaures Ammoniak. — Man behandelt rohe Euxanthinsäure bei gelinder Wärme mit concentrirtem wässrigen kohlensauren Ammoniak im Ueberschuss, wo sich die Säure unter Entweichen von Kohlensäure auflöst. Bei geringem Erkälten der Lösung erfolgt reichliche Ausscheidung des krystallischen, im überschüssigen kohlensauren Ammoniak fast unlöslichen Ammoniaksalzes, welches man sammelt, mit wässrigem kohlensauren Ammoniak wäscht, presst und neben Vitriolöl trocknet. — Kleine flache gelbe glänzende Nadeln. Verliert bei 120° fortwährend langsam an Gewicht. ERDMANN.

Ueber Vitriolöl.				ERDMANN. Mittel.
42	C	252	52,39	52,3
	N	14	2,91	
23	H	23	4,78	4,7
24	O	192	39,92	
$C^{42}H^{17}O^{21},NH^{4}O + 2Aq$		481	100,00	

Euxanthinsaures Kali. — Man löst Euxanthinsäure in gelinde erwärmtem wässrigen 2-fach-kohlensauren Kali, wäscht die beim Erkalten niederfallenden hellgelben Krystallschuppen zur Entfernung des anhängenden kohlensauren Kali's mit wässrigem kohlensauren Ammoniak, presst und trocknet neben Vitriolöl. ERDMANN.

	Bei 120°.		Erdmann.
42 C	252	50,22	49,81
19 H	19	3,78	3,72
23 O	184	36,61	36,84
KO	47,2	9,39	9,63
$C^{42}KH^{17}O^{22}+2Aq$	502,2	100,00	100,00

Euxanthinsaure Magnesia. — Bildet den Hauptbestandtheil des Purree. Die wässrige Säure und ihr Ammoniaksalz fällen Magnesiasalze nicht, aber mit Salmiak und Ammoniak versetzte Bittersalzlösung erzeugt in mässig verdünntem wässrigen euxanthinsauren Ammoniak hellgelbe schleimige Trübung. Das Gemisch erstarrt nach einigen Augenblicken zur rothgelben durchscheinenden Gallerte, die dann krystallisch wird. — Glänzendes gelbes Krystallpulver, welches bei 130° 13,95 Proc. Wasser (8 At. = 12,9; 10 At. = 15,6 Proc.) verliert. — Löst sich im krystallischen Zustande kaum in kochendem Wasser. Erdmann.

	Bei 130°.		Erdmann.
42 C	252	51,85	51,83
18 H	18	3,70	3,49
22 O	176	36,21	35,80
2 MgO	40	8,24	8,88
$C^{42}H^{17}MgO^{22},MgO,HO$	486	100,00	100,00

Erdmann fand auch 9,2 und 9,57 Proc. MgO in Salzen anderer Darstellung.

Euxanthinsaures Bleioxyd. — a. *Basisches.* — Man fällt weingeistige Euxanthinsäure mit weingeistigem Bleizucker (oder Bleiessig), wäscht den pomeranzengelben, etwas gallertartigen Niederschlag wiederholt mit kochendem Weingeist und trocknet ihn bei 100°. — Schmilzt in starker Hitze und giebt ein Sublimat von Euxanthon. Stenhouse.

			Stenhouse. Bei 100°.
42 C	252	37,61	35,99
18 H	18	2,69	3,01
22 O	176	26,26	26,84
2 PbO	224	33,44	34,16
$C^{42}H^{17}PbO^{22},PbO,HO$	670	100,00	100,00

b. *Einfach.* — Man fällt wässriges euxanthinsaures Ammoniak mit salpetersaurem Bleioxyd bei Siedhitze, wo gelbe, schwammige Flocken niederfallen. Erdmann.

			Erdmann. Bei 120°.
42 C	252	45,90	44,78
17 H	17	3,09	3,07
21 O	168	30,60	31,43
PbO	112	20,41	20,72
$C^{42}H^{17}PbO^{22}$	549	100,00	100,00

Euxanthinsaures Kupferoxyd. — Schwefelsaures Kupferoxyd fällt aus wässrigem euxanthinsauren Ammoniak bei Mittelwärme gelben gallertartigen Niederschlag, der bei Anwendung concentrirter Lösungen die Flüssigkeit zum dicken Kleister erstarren macht und durch Erhitzen der Lösung pulvrig zu Boden fällt. — Nach dem Trocknen braun, zerrieben gelbes Pulver. — Löst sich in feuchtem Zustande reichlich in reinem Wassser, nicht bei Gegenwart von schwefelsaurem Kupferoxyd. Erdmann.

Euxanthinsäure löst sich sehr reichlich in kochendem *Weingeist* und in *Aether.* Sie wird aus der weingeistigen Lösung durch Wasser krystallisch gefällt. Stenhouse.

Sauerstoffbromkern $C^{42}Br^2H^{16}O^{18}$.

Bromeuxanthinsäure.

$$C^{42}Br^2H^{16}O^{22} = C^{42}Br^2H^{16}O^{18},O^4.$$

Erdmann. *J. pr. Chem.* 37, 394.

Acide euxanthique bibromé. Laurent.

Bildung und Darstellung. Man schüttelt in Wasser vertheilte Euxanthinsäure mit überschüssigem Brom, sammelt den gelben pulvrigen Niederschlag auf dem Filter, wäscht ihn mit Wasser und kaltem Weingeist und krystallisirt aus kochendem Weingeist um, wo beim Erkalten die Hauptmenge niederfällt, ein anderer Theil aber gelöst bleibt, der beim Verdunsten der weingeistigen Lösung als amorphe Säure erhalten wird.

Eigenschaften. Gelbes krystallisches Pulver, welches bei 130° 3,1 bis 4 Proc. Wasser verliert. Durch Abdampfen der weingeistigen Lösung, zuweilen auch beim Ausfällen der Salze mit Salzsäure werden amorphe mikroskopische Kugeln erhalten, welche sich auch den Nadeln der krystallisirten Säure beigemengt finden.

Bei 130°.			Erdmann. Krystallisirt. Mittel.	Erdmann. Amorph.
42 C	252	41,72	40,56	40,82
2 Br	160	26,49	28,29	27,48
16 H	16	2,65	2,57	2,66
22 O	176	29,14	28,58	29,04
$C^{42}Br^2H^{16}O^{22}$	604	100,00	100,00	100,00

Bildet mit *Vitriolöl* eine Lösung, aus welcher Wasser Bromeuxanthon als gelbes Pulver fällt. — Bildet mit den Basen *Salze,* welche grösstentheils gallertartig sind. Das Ammoniaksalz entsteht durch Lösen der Säure in wässrigem Ammoniak. Salzsäure fällt aus dieser Lösung meistens krystallische Säure, aber ein Mal erhielt Erdmann einen Niederschlag, der bei 50° zum klebrigen Syrup zerfloss und zu glasigen amorphen Stückchen austrocknete, nur langsam in Ammoniak löslich und dann beim Fällen mit Salzsäure die amorphe Säure bildend.

Die Lösung des *bromeuxanthinsauren Ammoniaks* giebt mit *kohlensaurem Ammoniak* sogleich gallertartige Fällung, in welcher sich nach einiger Zeit Nadeln bilden, bis der ganze Niederschlag deutlich krystallisch geworden ist. Derselbe auf dem Filter gesammelt, über Vitriolöl getrocknet, in Wasser gelöst gibt folgende Reactionen. *Zweifach-kohlensaures Kali* erzeugt gelben käsigen, aus zähen Fäden bestehenden Niederschlag; *kohlensaures Natron* bildet sogleich steife Gallerte, die sich beim Erhitzen löst, beim Erkalten wieder erscheint und nicht krystallisch wird; *salzsaurer Baryt* giebt gelbe Gallerte, in der sich nach einigen Wochen mikroskopische Kugeln bilden; *salzsaure Magnesia* mit Salmiak und Ammoniak gemischt bildet gelbe, *essigsaures Bleioxyd* pomeranzengelbe, *schwefelsaures Kupferoxyd* gelbe Gallerte.

Die amorphe Bromeuxanthinsäure löst sich viel reichlicher in *Weingeist*, als die krystallische.

Sauerstoffchlorkern $C^{42}Cl^2H^{16}O^{18}$.

Chloreuxanthinsäure.

$$C^{42}Cl^2H^{16}O^{22} = C^{42}Cl^2H^{16}O^{18},O^4.$$

ERDMANN. *J. pr. Chem.* 37, 392.

Acide euxanthique bichloré.

Man vertheilt Euxanthinsäure in Wasser und leitet so lange Chlorgas hindurch, bis das krystallische Ansehen der Säure verschwunden und sie flockig geworden ist. Bei zu langem Durchleiten von Chlor entsteht ein anderes Product vergl. VII, 1923. Man sammelt die Flocken auf dem Filter und krystallisirt wiederholt aus Weingeist um, wobei unveränderte Euxanthinsäure in der Mutterlauge bleibt.

Goldgelbe, glänzende Krystallschuppen. Verliert bei 130° Krystallwasser.

Bei 130°.			ERDMANN.
42 C	252	48,93	48,64
2 Cl	71	13,79	14,41
16 H	16	3,11	3,08
22 O	176	34,17	33,87
$C^{42}Cl^2H^{16}O^{22}$	515	100,00	100,00

Früher nach ERDMANN $C^{40}Cl^2H^{14}O^{21}$. Die angenommene Formel schlug GERHARDT (*N. J. Pharm.* 10, 158) vor.

Zersetzungen. Bildet mit *Vitriolöl* eine Lösung, aus welcher Wasser Chloreuxanthon (VII, 1612) als gelbes Pulver fällt. Die darüber stehende Flüssigkeit hält keine Salzsäure, aber neben Schwefelsäure eine chlor- und schwefelhaltige Säure, welche mit Baryt ein lösliches Salz bildet.

Verbindungen. Löst sich nicht in Wasser.

Bildet mit den Salzbasen die *chloreuxanthinsauren Salze.* Diese sind gallertartige Niederschläge, oder fallen als solche nieder, wenn ihre wässrigen Lösungen mit überschüssigen kohlensauren Alkalien zusammenkommen. Die gelbe Lösung der Säure in Aetzammoniak wird durch reines und kohlensaures Ammoniak, durch kaustische und kohlensaure Alkalien

zur durchscheinenden Gallerte, die bei Anwendung von kohlensaurem Ammoniak oder Kali später krystallisch wird. Die ammoniakalische Lösung fällt als pomeranzengelbe Gallerte *salzsauren Baryt*, *essigsaures Bleioxyd*, *salpetersaures Nickeloxyd* und *schwefelsaures Kupferoxyd;* als gelbe Gallerte *schwefelsaures Zinkoxyd* und *salpetersaures Silberoxyd;* als braune Gallerte *schwefelsaures Eisenoxyd*. Keine dieser Gallerten wird später krystallisch. Sie lösen sich in viel Wasser und können daher nicht ausgewaschen werden.

Chloreuxanthinsäure löst sich schwer in kaltem *Weingeist*, reichlich in kochendem.

Sauerstoffnitrokern $C^{42}XH^{17}O^{18}$.

Nitroeuxanthinsäure.

$$C^{42}NH^{17}O^{26} = C^{42}XH^{17}O^{18},O^{4}.$$

Erdmann. *J. pr. Chem.* 37, 400.

Acide euxanthique nitré.

Trockne Euxanthinsäure in kalte Salpetersäure von 1,31 spec. Gew. eingetragen, verwandelt sich in 24 Stunden in einen hellgelben, krystallisch-körnigen Bodensatz, über dem eine gelbrothe Flüssigkeit steht. Man sammelt den Bodensatz und löst ihn in kochendem Weingeist, bei dessen Erkalten die Säure grösstentheils herausfällt.

Mikroskopische, blättrige, blassstrohgelbe Krystalle.

	Bei 120°.		Erdmann.
42 C	252	51,32	50,75
N	14	2,85	3,23
17 H	17	3,46	3,36
26 O	208	42,37	42,66
$C^{42}XH^{17}O^{22}$	491	100,00	100,00

Wird durch Erhitzen mit *Salpetersäure* in Kokkinonsäure verwandelt, unter gleichzeitiger Bildung von Oxalsäure. (Vergl. VII, 1923). Löst sich sehr wenig in *Wasser*.

Die *nitroeuxanthinsauren Salze* verpuffen beim Erhitzen. — Die Säure löst sich in wässrigem *kohlensauren Ammoniak* und *kohlensauren Kali* mit gelber Farbe, beim Erkalten erstarrt die concentrirte Lösung zur klaren Gallerte, welche sich allmählich zusammenzieht und später krystallisch wird. Die mit reinem Ammoniak gebildete Gallerte ist durchsichtig, durchaus nicht krystallisch. Das neutrale nitroeuxanthinsaure Ammoniak fällt *salzsauren Baryt* und *Kalk* gelb, in viel Wasser löslich, *essigsaures Bleioxyd* citronengelb, *schwefelsaures Eisenoxydul* rothbraun, *schwefelsaures Eisenoxyd* hellbraun, *salpetersaures Nickeloxyd* und *Kupfervitriol* gelb, *salpetersaures Silberoxyd* pomeranzengelb. Alle diese Fällungen sind gallertartig.

Nitroeuxanthinsaures Bleioxyd. — Man wäscht den durch essigsaures Bleioxyd aus nitroeuxanthinsaurem Ammoniak gefällten Niederschlag mit kochendem Wasser. Bildet getrocknet eine rothgelbe glasige Masse von muschligem Bruch.

	Bei 120°.			Erdmann.
42	C	252	35,24	34,84
	N	14	1,95	
17	H	17	2,37	2,08
26	O	208	29,09	
2	PbO	224	31,35	32,13
$C^{42}XH^{16}PbO^{22},PbO$		715	100,00	

Nitroeuxanthinsäure löst sich auch in kochendem *Weingeist* nur wenig.

Stammkern $C^{42}H^{40}$; *Sauerstoffkern* $C^{42}H^{24}O^{16}$.

Betaerythrin.

$$C^{42}H^{24}O^{20} = C^{42}H^{24}O^{16},O^{4}.$$

(Nachtrag zu VI, 513).

Menschutkin. *Par. Soc. Bull.* 1864, 424; *Krit. Zeitschr.* 8, 112.
Lamparter. *Ann. Pharm.* 134, 243.

Findet sich in einer verkümmerten Abart der *Roccella fuciformis*, deren vollkommen ausgebildete Exemplare Erythrinsäure (VI, 297) enthalten.

Darstellung. Man lässt die Flechte mit dünner Kalkmilch übergossen eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen, filtrirt, presst und behandelt den Rückstand noch ein Mal mit Kalkmilch. Der aus den Lösungen durch verdünnte Schwefelsäure gefällte Niederschlag (welcher durch beigemengten Gyps dichter und weniger gallertartig erhalten wird, als wenn man mit Salzsäure oder Kohlensäure fällt) wird gewaschen, gepresst und mit Weingeist ausgezogen, wo bei vorsichtigem Verdunsten des Weingeists Betaerythrin anschiesst. Lamparter. Die weingeistige Lösung darf nicht über 40 bis 50° erhitzt werden. Menschutkin.

Das lufttrockne Betaerythrin verliert bei 100° Krystallwasser.

Eigenschaften. Weisses krystallisches Pulver oder undeutliche Krystallkugeln. Röthet Lackmus kaum. Im trocknen Zustande luftbeständig. Schmilzt bei 115—116°, dabei heftig Kohlensäure entwickelnd. Lamparter. Gemeines Erythrin schmilzt bei 137° und entwickelt erst über 200° Kohlensäure.

	Bei 100°.			Mittelzahlen. Menschutkin.	Lamparter.
42	C	252	57,80	57,21	57,02
24	H	24	5,50	5,71	5,72
20	O	160	36,70	37,08	37,26
$C^{42}H^{24}O^{20}$		436	100,00	100,00	100,00

Lamparter vermuthet noch 1 At. Wasser in dem bei 100° getrockneten Betaerythrin. — Homolog mit Erythrinsäure (VI, 297).?

Zersetzungen. 1. *Beim Schmelzen* s. oben. Auf Platinblech *verbrennt* geschmolzenes Betaerythrin bei weiterem Erhitzen mit glänzender Flamme. — 2. Feuchtes und unreines Betaerythrin röthet sich an

der *Luft*. — 3. Zerfällt beim Kochen mit *Wasser* in Orsellinsäure (VI, 288) und Betapikroerythrin. $C^{42}H^{24}O^{20} = C^{16}H^{8}O^{8} + C^{26}H^{16}O^{12}$. Beim Kochen mit starkem Weingeist wird statt der Orsellinsäure Orsellinvinester (VI, 290) erhalten. — 4. Die Lösungen von Betaerythrin in wässrigen *Alkalien* lassen beim Verdunsten amorphe Producte mit kohlensaurem Salz, ohne Zweifel indem das zunächst erzeugte Betapikroerythrin weiter in Kohlensäure, Erythroglucin und Betaorcin zerlegt wird. — 5. Färbt sich mit *Chlorkalklösung* vorübergehend tief roth, reducirt aus ammoniakalischem *Silbersalpeter* beim Erwärmen Metall.

Verbindungen. Mit *Wasser*. Krystallisirtes Betaerythrin verliert bei 100° 4,60 Proc., LAMPARTER, 4,51 Proc. Wasser, MENSCHUTKIN (2 At. = 3,96 Proc. HO).

Löst sich fast gar nicht in Wasser, leicht in wässrigen *Alkalien* und *Erdalkalien*.

Aus der (ammoniakalischen?) Lösung fällt *Bleiessig* weisse Gallerte, auch durch wiederholtes Waschen nicht rein zu erhalten. MENSCHUTKIN.

			MENSCHUTKIN.
42 C	252	29,72	27,54
20 H	20	2,35	2,62
4 Pb	416	49,05	49,40
20 O	160	18,88	20,44
$C^{42}H^{20}Pb^{4}O^{20}$	848	100,00	100,00

Betaerythrin löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Nachtrag zu VI, 513.

Betapikroerythrin.

$C^{26}H^{16}O^{12}$.

Die Lösung von Betaerythrin in Weingeist zeigt sich nach 4- bis 5-stündigem Kochen nicht mehr durch Wasser fällbar und lässt nach dem Abdestilliren des Weingeists und Aufnehmen des Rückstandes in Wasser Orsellinvinester auskrystallisiren, während Betapikroerythrin gelöst bleibt. Dieses wird durch Behandeln mit Aether von Spuren Betaorcin befreit und durch Auflösen in sehr wenig kochendem Wasser krystallisirt erhalten.

Concentrisch geordnete Nadeln, zum sehr leichten Pulver zerreiblich. Reagirt schwach sauer.

Bei 100° oder neben Vitriolöl.			MENSCHUTKIN. Mittel.
26 C	156	58,20	58,29
16 H	16	5,97	6,34
12 O	96	35,83	35,37
$C^{26}H^{16}O^{12}$	268	100,00	100,00

Von Pikroerythrin (VI, 296) durch Mehrgehalt von $C^{2}H^{2}$ und Mindergehalt von 2HO unterschieden.

Zerfällt beim Kochen mit *Barytwasser* in Kohlensäure, Erythroglucin (VI, 300) und Betaorcin (VI, 513). $C^{36}H^{16}O^{12} + 4HO = C^{8}H^{10}O^{8} + C^{16}H^{10}O^{4} + 2CO^{2}$. Diese Producte werden bei viel überschüssigem Baryt stark gefärbt, bei nicht überschüssigem fast farblos erhalten. — Erzeugt mit *Bromwasser* gelben, in Aether löslichen Niederschlag, wird durch kochende *Jodtinctur* nicht verändert. — Färbt sich mit *Chlorkalk* vorübergehend roth. — Aus ammoniakalischem Betapikroerythrin fällt *Silbersalpeter* röthlichen Niederschlag, aus welchem beim Erwärmen Metall reducirt wird.

Löst sich sehr leicht in *Wasser*, wässrigen *Alkalien* und *Barytwasser*. Die ammoniakalische Lösung wird durch *Bleiessig* weiss gefällt. — Löst sich sehr leicht in *Weingeist*, sehr wenig in *Aether*. LAMPARTER. MENSCHUTKIN.

Stammkern $C^{42}H^{42}$.

Medullinsäure.

$$C^{42}H^{42}O^{4} = C^{42}H^{42},O^{4}.$$

K. EYLERTS. *Pharm. Viertelj.* 9, 330; *N. Br. Arch.* 101, 129.

Eine fette Säure, welche sich nach EYLERTS neben Palmitinsäure und Oelsäure im Knochenmarkfett des Rindes an Glycerin gebunden findet. Sie wird durch Verseifen des Fetts, Zerlegen der Seife und Behandeln der fetten Säuren nach HEINTZ' Weise (VII, 1271) erhalten, wobei sie in den durch essigsaure Magnesia zuerst niederfallenden Antheilen sich findet. Ihr Schmelzpunct liegt bei 72°5 und kann durch Umkrystallisiren nicht erhöht werden.

	Bei 50°.		EYLERTS.	
42 C	252	77,30	77,04	77,21
42 H	42	12,88	12,98	12,89
4 O	32	9,82	9,98	9,90
$C^{42}H^{42}O^{4}$	326	100,00	100,00	100,00

Stammkern $C^{42}H^{44}$; *Sauerstoffkern* $C^{42}H^{32}O^{12}$.

Bryoretin.

$$C^{42}H^{34}O^{14} = C^{42}H^{32}O^{12},O^{2}.$$

WALZ. *N. Jahrb. Pharm.* 9, 223.

Wässriges Bryonin scheidet beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter gleichzeitiger Bildung von Zucker ein gelbes Harz aus, welches beim Uebergiessen mit Aether in einen sich auflösenden Theil = Bryoretin, und einen unlöslichen Theil = *Hydrobryoretin* zerfällt. Beide sind amorph.

Bryoretin.		WALZ. Mittel.	Hydrobryoretin.		WALZ. Mittel.
42 C	63,16	63,23	42 C	60,43	59,97
35 H	8,77	8,80	37 H	8,87	9,36
14 O	28,07	28,97	16 O	30,70	30,67
$C^{42}H^{35}O^{14}$	100,00	100,00	+2HO	100,00	100,00

Glucosid des Bryoretin's.

Bryonin.

G. F. Walz. *N. Jahrb. Pharm.* 9, 65 und 217; *N. Br. Arch.* 96, 150; *Chem. Centr.* 1859, 5; *Pharm. Viertelj.* 7, 550. — *N. Jahrb. Pharm.* 16, 8.

Der Bitterstoff der *Bryonia alba* (VIII, 37). — Die früher als *Bryonitin* bezeichnete Substanz ist nach Walz' späterer Angabe ein fetthaltendes Gemenge.

Vitalis, Fremy u. Chevallier (*J. Chim. méd.* 1, 345) bezeichneten als Bryonin eine bittere, undeutlich krystallische, in Wasser lösliche Substanz, welche sie aus dem Saft der Wurzel von *Bryonia alba* durch Ausfällen mit Ammoniak und Verdunsten des Filtrats erhielten. Vauquelin (*Ann. du Mus.* 8, 80; *Berl. Jahrb.* 1807, 14) und Dulong (*J. Pharm.* 12, 158) beschrieben den in Weingeist und Wasser löslichen Theil des eingedickten Saftes unter demselben Namen. Auch Brandes u. Firnhaber (*Br. Arch.* 3, 356), welche den wässrigen Auszug des weingeistigen Extracts mit Bleiessig ausfällten, das vom Blei befreite Filtrat eindampften und den in Weingeist löslichen Antheil als Bryonin beschrieben, erhielten keine sich als eigenthümlich characterisirende Substanz. Ausserdem fanden sie in Aether lösliches und darin unlösliches Harz in der Bryoniawurzel.

Schwerdtfeger (*Jahrb. pr. Pharm.* 7, 288) erhielt aus der frischen Wurzel von *Bryonia dioïca* (durch Ausziehen mit Wasser und Weingeist, Ausfällen mit Bleiessig, Zerlegen des Niederschlages mit Hydrothion) perlglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln, stickstoffhaltig, bitter und scharf schmeckend. Sie lösen sich in Wasser und verdünnten Säuren, durch Ammoniak fällbar, in Weingeist, nicht in Aether.

Darstellung. Man zieht das weingeistige Extract der getrockneten Wurzel mit kaltem Wasser aus, fällt die Lösung mit Bleiessig, filtrirt, entfernt aus dem Filtrat das Blei durch Hydrothion, neutralisirt mit kohlensaurem Natron und fällt mit Gerbsäure. Der Niederschlag wird in Weingeist gelöst und durch mehrstündiges Digeriren mit in Weingeist vertheiltem Aetzkalk zerlegt, worauf man die das Bryonin haltende Lösung abfiltrirt, mit Thierkohle entfärbt und verdunstet. Der Rückstand ist durch Auswaschen mit Aether, auch durch nochmaliges Auflösen, Fällen mit Gerbsäure und Zerlegen mit Aetzkalk zu reinigen.

Farblose, sehr bittere Masse, zum weissen Pulver zerreiblich.

Berechn. nach Walz.			Walz.		
96 C	576	60,00	59,72	bis	60,11
80 H	80	8,33	8,28	„	8,51
38 O	304	31,66	32,00	„	31,38
$C^{96}H^{80}O^{38}$	960	100,00	100,00		100,00

Zerfällt beim Kochen mit verdünnten *Säuren* in Zucker, Bryoretin und Hydrobryotin. Nach Walz so: $C^{96}H^{80}O^{38} + 4HO = C^{42}H^{35}O^{14} + C^{42}H^{37}O^{16} + C^{12}H^{12}O^{12}$. 100 Th. Bryonin lieferten 17,8 Th. Traubenzucker, nach der Menge des ausgeschiedenen Kupferoxyduls berechnet. — Wird durch *Vitriolöl* rothbraun gefärbt, worauf Wasser weissen Niederschlag erzeugt. — Rauchende *Salpetersäure* erzeugt eine in Wasser unlösliche Substanz. — Reducirt *alkalische Kupferlösung* nicht.

Löst sich leicht in *Wasser*, in 2 bis 3 Theilen *Weingeist*, nicht in *Aether*. Die wässrige Lösung fällt *Chlorplatin* und *Gerbsäure*. Walz.

Verbindungen, 44 At. Kohle haltend.

Stammkern $C^{44}H^{32}$; *Sauerstoffkern* $C^{44}H^{20}O^{12}$.

Brasilin oder Sapanroth.

$$C^{44}H^{20}O^{14} = C^{44}H^{20}O^{12},O^{2}.$$

BOLLEY. *Züricher Mitth.* 1865, 2; *J. pr. Chem.* 93, 351; *Krit. Zeitschr.* 8, 192.

Der Farbstoff des Sapanholzes (von *Caesalpinia Sapan*) und des Brasilienholzes (von *Caesalpinia Crista, brasiliensis* u. A.). Von CHEVREUL entdeckt und VII, 1210 irrthümlich für Hämatoxylin gehalten.

Darstellung. Aus dem krystallischen Bodensatz, welcher sich in einem mit Sapanholzextract gefüllten Fasse gebildet hatte; wird schwierig oder nicht aus Brasilienholz rein erhalten. Man löst den Bodensatz in absolutem Weingeist und lässt das Filtrat bei Abschluss von Luft und Licht krystallisiren.

Eigenschaften. Bernsteingelbe bis bräunliche Rhomboeder oder schiefe rhombische kurze Säulen.

			BOLLEY. Mittel.
44 C	264	66,66	66,61
20 H	20	5,04	5,00
14 O	112	28,28	28,39
$C^{44}H^{20}O^{14}$	396	100,00	100,00

Vom Hämatoxylin durch die Elemente der Carbolsäure, welche das Brasilin mehr enthält, verschieden.

Bildet mit *Salpetersäure* Pikrinsäure.

Verbindungen. — *Gewässertes Brasilin.* — Aus wasserhaltigem Weingeist oder aus Aldehyd werden stroh- bis goldgelbe, 2- und 1-gliedrige kleine Nadeln erhalten, welche sich bei 90° bräunen und 6,61 Proc. Wasser abgeben, dann bei 120° nichts mehr (3 At. = 6,39 Proc. HO).

	Nadeln.		BOLLEY.
44 C	264	62,41	62,78
23 H	23	5,43	5,45
17 O	136	32,16	31,77
$C^{44}H^{20}O^{14}+3Aq$	423	100,00	100,00

Brasilin löst sich in *Wasser.* Die röthliche Lösung wird durch Spuren *Ammoniak, fixer Alkalien* oder *Barytwasser* tief karminroth gefärbt. Bei langsamen Verdunsten weingeistiger Lösungen an ammoniakhaltiger Luft wurden cantharidenglänzende Flittern erhalten, welche mit Aetzkali Ammoniak entwickelten. — Aus der Lösung von Brasilin in wässrigem 2-fach-schwefligsauren Natron schiessen farblose schwefelhaltige Krystalle an.

Brasilin löst sich in *Weingeist* und *Aether.*

Stammkern $C^{44}H^{24}$; *Sauerstoffstickstoffkern* $C^{44}NH^{21}O^{12}$.

Hydrastin.

$$C^{44}NH^{23}O^{12} = C^{44}NH^{21}O^{12},H^2.$$

DURAND. *Amer. Pharm. Journ.* 23, 112; *N. Jahrb. Pharm.* 18, 143.
D. PERRINS. *Pharm. Journ. Trans.* (2) 3, 546; *N. Repert.* 11, 304; Ausz. *N. Jahrb. Pharm.* 18, 143; *Chem. Centr.* 1862, 552; *Lieb. Kopp* 1862, 381.
MAHLA. *Sill. Amer. J.* 86, 57; *J. pr. Chem.* 91, 248; *Krit. Zeitschr.* 7, 287.

Von DURAND 1851 bemerkt, aber erst von PERRINS untersucht und als selbstständig erwiesen. — Findet sich neben Berberin in der Wurzel von *Hydrastis canadensis*, einer nordamerikanischen Ranunculacee.

Man verdünnt die bei Bereitung von Berberin aus Hydrastis (VII, 1614) erhaltene Mutterlauge mit viel Wasser, befreit sie vom Weingeist und versetzt vorsichtig mit Ammoniak, bis der entstehende Niederschlag constant bleibt, wodurch Harze gefällt werden. Das Filtrat, mit etwas überschüssigem Ammoniak versetzt, scheidet Hydrastin als rehfarbenen Niederschlag aus, den man wäscht und durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist mit Hülfe von etwas Thierkohle reinigt. PERRINS. — DURAND behandelt den wässrigen Auszug der Wurzel mit Magnesia, und kocht den Niederschlag mit Weingeist aus, bei dessen freiwilligem Verdunsten das Hydrastin krystallisirt. Auch durch Ausziehen der Wurzel mit Aether, Chloroform oder Benzol kann das Hydrastin erhalten werden. PERRINS. — Ausbeute 1½ Proc. der getrockneten Wurzel. PERRINS.

Eigenschaften. Weisse, sehr glänzende, vierseitige Säulen des zweigliedrigen Systems, MAHLA, die beim Trocknen undurchsichtig werden. Schmilzt etwas über 100°, PERRINS, bei 135°, MAHLA, zum farblosen Harz. Reagirt alkalisch. DURAND. Geschmacklos, MAHLA, schmeckt besonders in löslicher Verbindung bitter und scharf betäubend. Zu 5 Gran ohne besondere Wirkung auf ein Kaninchen. PERRINS.

Bei 100°.			MAHLA. Mittel.
44 C	264	66,49	66,54
N	14	3,53	3,80
23 H	23	5,76	5,85
12 O	96	24,22	23,81
$C^{44}NH^{23}O^{12}$	397	100,00	100,00

MAHLA's Formel hat 1 At. Wasserstoff mehr.

Zersetzungen. Entwickelt bei höherer Temperatur gelblichen Dampf und Geruch nach Carbolsäure. MAHLA. — *Brennt* beim Erhitzen auf Platinblech mit russender Flamme. MAHLA. — Färbt sich beim Befeuchten mit *Salpetersäure* gelbbraun, PERRINS, löst sich mit rother Farbe. MAHLA. — Löst sich in *Vitriolöl* mit gelber, beim Erwärmen mit rother Farbe, letztere Lösung wird durch chromsaures Kali braun. MAHLA. Vitriolöl mit chromsaurem Kali oder Bleisuperoxyd färbt Hydrastin ziegelroth, verschieden vom Purpurroth des Strychnins. PERRINS. — Die wässrigen Salze werden durch *Chlorwasser* blau schillernd. PERRINS. — Kochende Kalilauge wirkt nicht auf Hydrastin. MAHLA.

Löst sich nicht oder kaum in *Wasser*. — Bildet mit den Säuren leicht lösliche, sehr bittere, nicht krystallisirbare Salze. Weniger leichtlöslich sind das phosphorsaure und das jodsaure Salz, mit Quecksilber, Gold und Platin werden Doppelsalze erhalten. PERRINS. Die Salze werden durch Alkalien weiss gefällt, der durch Ammoniak erzeugte körnige Niederschlag bildet sich bald zu Krystallen um. PERRINS. Sie werden durch Jodkalium und Blutlaugensalz weiss, durch chromsaures Kali gelb, durch Zweifach-Jodkalium braun gefällt. MAHLA.

Salzsaures Hydrastin. — Die leicht erfolgende Lösung von Hydrastin in verdünnter Salzsäure lässt beim Verdunsten amorphes Gummi, dessen wässrige Lösung blau fluorescirt. MAHLA.

	Bei 100°.		MAHLA.
$C^{44}NH^{23}O^{12}$	397	91,58	
HCl	36,5	8,42	8,48
$C^{44}NH^{23}O^{12}$,HCl	433,5	100,00	

Dreifach-Chlorgold fällt aus salzsaurem Hydrastin rothgelben Niederschlag, der beim Erhitzen zum Harz schmilzt und sich dann löst. MAHLA.

Chlorplatin-salzsaures Hydrastin. — Gelbrother Niederschlag, welcher 16,17 Proc. Platin hält. (Rechnung für $C^{44}NH^{23}O^{12}$,HCl,$PtCl^2$ = 16,36 Proc.). MAHLA.

Pikrinsaures Hydrastin löst sich schwierig in starkem Weingeist und schiesst in gelben wawellitartigen Nadeln an. PERRINS.

Hydrastin löst sich leicht in *Weingeist*, *Aether*, *Chloroform* und *Benzol*.

Stammkern $C^{44}H^{36}$; *Sauerstoffkern* $C^{44}H^{34}O^2$.

Gurgunsäure.

$$C^{44}H^{34}O^8 = C^{44}H^{34}O^2,O^6.$$

C. WERNER. *Krit. Zeitschr.* 1862, 588; *Chem. Centr.* 1863, 202; *Lieb. Kopp* 1862, 461.

Bildet einen Bestandtheil des *Woodöls* oder *Gurgunbalsams*, eines aus Dipterocarpusarten erhaltenen Products, welches von Calcutta ausgeführt wird.

Wird der rothbraune Balsam mit Wasser der Destillation unterworfen, so geht ein flüchtiges Oel = $C^{40}H^{32}$ über, während die Säure mit den anderen Bestandtheilen zurück bleibt. Man löst den Rückstand in kochender Kalilauge, versetzt die rothbraune Lösung mit überschüssigem Salmiak, filtrirt und fällt das Filtrat mit Salzsäure. Die in dicken gelben Flocken niederfallende Säure, durch Schütteln mit Aether in Lösung gebracht, wird durch Abheben und Verdunsten als Kruste erhalten und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt.

Eigenschaften. Farblose, krümliche, undurchsichtige Krystallkrusten. Schmilzt bei 220°, erstarrt bei 180° wieder krystallisch. Färbt Lackmus weinroth.

Bei 100—120°.			Werner. Mittel.
44 C	264	72,91	72,62
34 H	34	9,40	9,65
8 O	64	17,69	17,73
$C^{44}H^{34}O^{8}$	362	100,00	100,00

Zersetzungen. Die Säure *kocht* bei 260° und lässt eine amorphe Masse übergehen, deren weingeistige Lösung sich an der Luft gelb färbt. — Wird durch *Salpetersäure* zersetzt und verkohlt mit *Vitriolöl.*

Bleibt in siedendem *Wasser* unverändert.

Die Säure ist *zweibasisch*, nur halbsaure Salze, $C^{44}H^{32}M^{2}O^{8}$ sind bekannt. — Sie löst sich leicht in wässrigem *Ammoniak* und bildet mit den *Alkalien* Seifen. Die übrigen Salze sind unlöslich.

Kalisalz. — Wird aus Weingeist in zerfliesslichen Blättchen erhalten. Hält 18,16 Proc. Kalium, wegen Beimengung von kohlensaurem Kali etwas mehr als der Formel $C^{44}H^{32}K^{2}O^{8}$ entspricht (17,88 Proc. K).

Barytsalz. — Man giesst die heisse ammoniakalische Lösung der Säure in verdünnten überschüssigen salzsauren Baryt und trocknet an der Luft, zuletzt bei 100 bis 120°. — Weisser amorpher Niederschlag. Löst sich etwas in Wasser.

			Werner. Mittel.
88 C	528	55,90	56,26
67 H	67	7,09	6,72
3 Ba	205,5	21,77	22,05
18 O	144	15,24	15,97
$2C^{44}H^{32}O^{6},3BaO,HO+2Aq$	944,5	100,00	100,00

Kalksalz. — Gleicht dem Barytsalz.

			Werner.
$C^{44}H^{32}O^{8}$	360	90,00	
2Ca	40	10,00	10,04
$C^{44}H^{32}Ca^{2}O^{8}$	400	100,00	

Das Ammoniaksalz fällt *Kupferoxydsalze* schön blau, der Niederschlag wird schnell chromgrün. — Es fällt *Chlorplatin* flockig.

Silbersalz. — Weisse Flocken, welche am Lichte schwach rothbraun werden. Löst sich etwas in Wasser.

			Werner. Mittel.
44 C	264	45,83	45,60
32 H	32	5,55	5,59
2 Ag	216	37,52	37,48
8 O	64	11,10	11,33
$C^{44}H^{32}Ag^{2}O^{8}$	576	100,00	100,00

Die Säure löst sich leicht in starkem *Weingeist*, nicht in solchem von 75 Proc. Sie löst sich leicht in *Aether*, langsam in *Benzol* und schwierig in *Schwefelkohlenstoff.*

Stammkern $C^{44}H^{28}$; *Sauerstoffkern* $C^{44}H^{26}O^{12}$.

Limonin.

$?C^{44}H^{26}O^{14} = C^{44}H^{26}O^{12},O^{2}$.

BERNAYS. *Repert.* 71, 306.
K. SCHMIDT. *Ann. Pharm.* 51, 338; *J. pr. Chem.* 33, 51.

Limon. — In den Apfelsinen- und Citronenkernen.

Darstellung. Man zieht die mit Wasser zum Teig zerstossenen Kerne mit kaltem Weingeist aus, welche Tinctur beim Stehen das Limonin als weisses Pulver und in Krystallblättchen absetzt. BERNAYS.

Eigenschaften. Weisses Pulver, aus mikroskopischen, ein- und einaxigen Krystallen bestehend. Verändert sich nicht bei 200°, schmilzt bei 244° zum gelben durchsichtigen Harz, welches beim Erkalten amorph erstarrt, aus Essigsäure wieder Krystalle liefert. Neutral. Stark und rein bitter, zu 60 Milligr. ohne besondere Wirkung beim Einnehmen. SCHMIDT.

	Bei 120°.		SCHMIDT. Mittel.
44 C	264	65,67	65,98
26 H	26	6,48	6,53
14 O	112	27,85	27,49
$C^{44}H^{26}O^{14}$	402	100,00	100,00

So nach WELTZIEN (*System. Zusammenst.* 666), nach SCHMIDT $C^{42}H^{26}O^{13}$.

Löst sich sehr wenig in *Wasser;* in *Vitriolöl* mit blutrother Farbe, durch Wasser unverändert fällbar ohne eine gepaarte Säure zu erzeugen. Die gelbe Lösung in warmer conc. *Salpetersäure* scheidet auch nach längerem Stehen mit Wasser unverändertes Limonin aus. Wird nicht verändert durch Kochen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure. — Löst sich nicht in wässrigem *Ammoniak*, leicht in *Kalilauge*, durch Säuren fällbar. SCHMIDT.

Löst sich leicht in *Weingeist* und *Essigsäure*, sehr wenig in *Aether*. SCHMIDT. Die weingeistige Lösung wird durch *Gerbsäure* und durch *Pikrinsäure* gefällt. BERNAYS.

Anhang zu Limonin.

Hesperidin.

LEBRETON. *J. Pharm.* 14, 377; *Repert.* 31, 261.
JONAS. *N. Br. Arch.* 27, 186. — LEPAGE. *J. Chim. méd.* 17, 583.
LANDERER. *Repert.* 52, 215.

Von LEBRETON 1828 entdeckt. — In den unreifen und reifen, süssen und bitteren Pomeranzen und Citronen; vorzugsweise im weissen schwammigen Theile der Pomeranzen, so dass der beim Durchschneiden ausfliessende Saft durch Hesperidin milchig getrübt erscheint; reichlich im Germen der Pomeranzenblüthe, nicht in den Blumenblättern und Staubfäden.

In einer harzigen Masse, welche sich aus Citronenöl abgesetzt hatte, fand PLISSON (*J. Pharm.* 15, 156) Hesperidin, doch könnte hier eine Verwechselung mit Bergapten (VI, 698) vorliegen. Krystalle aus Bergamottöl, welche RICKER (*Jahrb. pr. Pharm.* 14, 326) beschrieb, sind wahrscheinlich Bergapten.

Das Hesperidin WIDEMANN's (s. unten) scheint verschieden von dem LEBRETON's zu sein.

Darstellung. Man befreit den weissen Theil der unreifen Pomeranzen von der äusseren grünen Schale und dem Innern, zieht ihn bei 25 bis 30° mit Wasser aus, engt das Filtrat ein, trennt es vom ausgeschiedenen Eiweiss, neutralisirt mit Kalkwasser und dampft zum Syrup ab, welchen man wiederholt mit Weingeist von 40° B. auszieht, wobei Gummi, Eiweiss, Salze und Anderes zurückbleiben. Die weingeistige Tinctur liefert beim Verdunsten ein sehr bitteres körniges Extract, welches bei 8-tägigem Stehen mit der 20-fachen Menge Wassers oder destillirten Essigs allmählich Hesperidin krystallisch abscheidet. Reinigung durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist. LEBRETON. — Auch beim Aufbewahren von unreifen Pomeranzen in Essig oder Weingeist von 22° B scheidet sich am Boden des Gefässes krystallisches Hesperidin ab. LEBRETON. LANDERER. Ebenso scheidet es sich aus der sehr conc. Tinctur der Curassaoschalen nach 6 Wochen in weissen Warzen. LEPAGE.

In der Mutterlauge des Hesperidins bleibt der *Bitterstoff der Pomeranzen* gelöst, welcher durch Verdunsten als braunes Extract erhalten wird, dessen wässrige Lösung durch Ammoniak lebhafter gelb, durch schwefelsaures Eisenoxyd braunroth gefärbt, nicht durch Thierleim gefällt wird. Er löst sich in Weingeist, nicht in Aether. LEBRETON.

Eigenschaften. Sehr zarte seidenglänzende büschelförmig zu Warzen vereinigte Nadeln, geruchlos, anfangs geschmacklos, dann bitter, vielleicht nur so lange Bitterstoff anhängt. Neutral. LEBRETON. Nach LEPAGE geschmacklos, nach LANDERER bitter und sauer reagirend. Phosphorescirt bei gelindem Erwärmen. BONASTRE.

Zersetzungen. 1. Schmilzt über 109° und gesteht beim Erkalten zur braungelben durchsichtigen Masse, welche bitter und süss schmeckt und aus Weingeist nicht mehr krystallisirt. — Liefert bei der *trocknen Destillation* kein Ammoniak und lässt aufgeblähte Kohle. — 2. *Brennt* auf glühenden Kohlen mit Rauch und schwach gewürzhaftem Geruch. — 3. Färbt sich mit kalter *Salpetersäure* gelbroth, dann dauernd pomeranzengelb, löst sich beim Erhitzen mit braunrother, dann blassgelber Farbe unter Bildung von Kleesäure und wenig gelbem künstlichen Bitter. — 4. Wird durch *Vitriolöl* erst pomeranzengelb, dann lebhaft roth, nach 12 Stunden rostfarben; die rothe Lösung wird durch Wasser blassgelb. LEBRETON. Aus der pomeranzengelben Lösung in Vitriolöl durch Wasser unverändert fällbar. JONAS. — 5. Erhält durch conc. *Salzsäure* eine grüngelbe, durch Wasser verschwindende Farbe. LEBRETON. Salzsäure verändert festes Hesperidin nicht, aber kocht man die alkalische Lösung mit überschüssiger Salzsäure oder Schwefelsäure, so scheidet sich ein tief orangerothes Harz aus, in Wasser, nicht in Weingeist, in Vitriolöl mit Rosafarbe, in Ammoniak mit grüngelber, in Aetzkali mit tief rother Farbe löslich. JONAS.

Verbindungen. Löst sich fast gar nicht in kaltem, in 60 Th. kochendem *Wasser*, beim Erkalten zu $^6/_{10}$ niederfallend. — Löst sich nicht in verdünnter *Schwefelsäure* oder *Salzsäure*, leicht in wässrigen *Alkalien*, LEBRETON, auch in wässrigem *Ammoniak* und bleibt beim Verdunsten ammoniakfrei zurück, JONAS; aus den alkalischen Lösungen durch Säuren fällbar. LEPAGE. Mit *Kalk* entsteht eine lösliche, durch Weingeist fällbare Verbindung. JONAS.

Die wässrige Lösung fällt *Bleizucker* und *Bleiessig* nicht, sie fällt nach LEBRETON *schwefelsaures Eisenoxyd* braunroth, nicht nach PLISSON.

Löst sich wenig in kaltem, reichlicher in heissem *Eisessig*, die Lösung trübt sich nicht mit Wasser, LEBRETON, sie wird durch Weingeist gefällt, JONAS; beim Verdunsten lässt sie essigsäurefreies Hesperidin. LEBRETON.

Löst sich sehr wenig in kaltem *Weingeist*, sehr leicht in heissem; die Lösung wird durch Wasser nur schwach getrübt. — Löst sich nicht in kaltem und heissem *Aether*, *flüchtigen* und *fetten Oelen*. LEBRETON.

Widnmann's *Hesperidin* wird gleichfalls aus unreifen Pomeranzen erhalten. — Man stellt die zerschnittenen Schalen der grünen ausgewachsenen Früchte mit Weingeist von 0,900 spec. Gew. übergossen hin, wo sich nach 6 Wochen in der Flüssigkeit schwimmende Blättchen zeigen. Diese werden umkrystallisirt. — Vierseitige, mit 2 Flächen zugeschärfte glasglänzende durchsichtige Säulen, welche zwischen den Zähnen knirschen und schwach süsslich schmecken. Geruchlos, reagirt sauer; schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich, Kohle lassend. — Wird durch conc. *Salpetersäure* ohne Bildung von Oxalsäure zerstört. Löst sich in kaltem *Vitriolöl*, beim Erhitzen verkohlend.

Löst sich in 40 Th. kaltem, 10 Th. kochendem *Wasser*, nicht durch *Bleizucker* und langsam durch *Bleiessig* fällbar. — Löst sich kaum in kaltem und kochendem *Weingeist*, auch fällt Weingeist die wässrige Lösung in Blättern. — Löst sich nicht in *Aether*, *flüchtigen* und *fetten Oelen*. Widnmann (*Repert.* 32, 207).

Stammkern $C^{44}H^{42}$.

Erucasäure.

$$C^{44}H^{42}O^4 = C^{44}H^{42},O^4.$$

St. Darby. *Ann. Pharm.* 69, 1; *Pharm. Centr.* 1849, 177; *Chem. Gaz.* 1849, 168; *Lieb. Kopp* 1849, 347.

F. Websky. *J. pr. Chem.* 58, 449; *Pharm. Centr.* 1853, 808; *Lieb. Kopp* 1853, 443.

Städeler. *Ann. Pharm.* 87, 133; *Pharm. Centr.* 1853, 811; *J. pr. Chem.* 61, 374; *Lieb. Kopp* 1853, 445.

R. Otto. *Ann. Pharm.* 127, 183; Ausz. *J. pr. Chem.* 90, 316; *Chem. Centr.* 1864, 111; *Répert. Chimie pure* 6, 148; *N. J. Pharm.* 45, 103; *Lieb. Kopp* 1863, 395. — *Krit. Zeitschr.* 8, 276; *Ann. Pharm.* 135, 226.

Brassinsäure. — Im fetten Oel des schwarzen und weissen Senfsamens. Darby. Im Rapsöl. Websky.

Darstellung. A. *Aus fettem Senföl.* Man digerirt die fetten Säuren des Oels, welche durch Verseifen, Aussalzen und Zerlegen der Seife erhalten sind, mit feinzerriebenem Bleioxyd im Wasserbade, zieht das gebildete Pflaster mit Aether aus, welcher senfölsaures Bleioxyd aufnimmt, und zerlegt den ungelöst gebliebenen Rückstand mit weingeistiger Salzsäure. Die Lösung lässt nach dem Abdestilliren des Weingeists Erucasäure zurück, welche man durch Waschen und wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist reinigt. Darby. — Otto verseift das fette Oel des weissen Senfs mit Bleiglätte, behandelt das gebildete Pflaster mit Aether, welcher nach Ihm, entgegen Darby's Angabe, das erucasaure Bleioxyd aufnimmt, vermischt die ätherische Lösung mit Salzsäure, beseitigt das Chlorblei, verdunstet im Wasserbade und reinigt den in der Kälte erstarrenden Rückstand durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Weingeist.

B. *Aus Rapsöl.* Man löst die aus der Seife mittelst Salzsäure geschiedenen und vollständig von Salzsäure befreiten fetten Säuren in ihrem Maass Weingeist von 0,835 spec. Gew., erkältet die Lösung auf 5°, lässt krystallisiren, trennt und presst die Krystalle. Diese werden noch 3 Mal aus der gleichen Menge Weingeist, zuletzt bei 10° umkrystallisirt, ausgepresst und zur Entfernung von Weingeist mit Wasser geschmolzen. Websky.

Eigenschaften. Weisse glänzende sehr dünne, oft zolllange Nadeln von 34° (33 bis 34°, Otto) Schmelzpunct, bei 33° erstarrend.

Darby. Wawellitartig geordnete, lange, weisse Nadeln ohne Geschmack und Geruch, die bei 32 bis 33° schmelzen und bei wenig niedrigerer Temperatur wieder erstarren. Die geschmolzene Masse ist glasglänzend, auf dem Bruch grossblättrig mit grossen Höhlungen. Reagirt sauer. Luftbeständig. Websky.

			Darby. Mittel.	Websky. Mittel.	Otto. Mittel.
44 C	264	78,11	77,53	78,25	77,90
42 H	42	12,43	12,60	12,56	12,55
4 O	32	9,46	9,87	9,19	9,55
$C^{44}H^{42}O^4$	338	100,00	100,00	100,00	100,00

Websky gab die Formel $C^{46}H^{43}O^4$, die Städeler, der die Einerleiheit beider Säuren erkannte, mit obiger vertauschte. — Der Schmelzpunct der Säure lässt sich durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht mehr verändern und bleibt bei theilweisem Erstarren im zuerst und im später angeschossenen Theil derselbe. Auch durch gebrochene Füllung mit Bleizucker werden keine Antheile von verschiedenem Schmelzpunct erhalten. Darby. Websky.

Zersetzungen. 1. Die Säure färbt sich allmählich an der *Luft* und wird ranzig. Otto. Erhitzt man mehrere Tage auf 100°, so wird sie gelb bis braun, erniedrigt ihren Schmelzpunct und erstarrt nach dem Schmelzen talgartig; dabei wird sie gewürzhaft riechend, nimmt anfangs etwas an Gewicht zu, dann verliert sie (besonders bei 130°) an Gewicht. Websky. — 2. Bildet mit *Brom* ohne Hydrobrom zu entwickeln Bromerucasäure. Otto. — 3. Wird durch *salpetrige Säure* (nicht durch schweflige Säure) in eine isomere krystallische Säure (Erucadinsäure dieses Handbuchs) verwandelt. Websky. Otto bemerkte keine Veränderung der Säure, welche nach dem Behandeln mit salpetriger Säure den unveränderten Schmelzpunct zeigte. — 4. Wird durch schmelzendes *Kalihydrat* unter Entwicklung von Wasserstoff zerlegt, unter den Zersetzungsproducten wurden weder Essigsäure noch Arachinsäure (VII, 1782) gefunden. Otto. — 5. Beim Einleiten von *Salzsäuregas* in weingeistige Erucasäure wird ein Oel erzeugt, welches unter 0° krystallisch erstarrt und 77,05 Proc. C, 12,0 H hält. Otto.

Erucasaures Natron. — Wie laurinsaures Natron (VII, 516) zu erhalten. — Schwach gelbe Krusten, unveränderlich bei 110°. Die Lösung in absolutem Weingeist wird beim Erkalten zur Gallerte. Websky.

				Websky.
44 C		264	73,33	73,77
41 H		41	11,39	11,39
3 O		24	6,67	6,36
	NaO	31	8,61	8,48
$C^{44}H^{41}NaO^4$		360	100,00	100,00

Erucasaurer Baryt. — Das weingeistige Natronsalz fällt aus weingeistigem essigsauren Baryt weisse Flocken, Darby, welche aus Weingeist in kleinen Warzen erhalten werden. Otto. Erweicht bei 75°, wird bei 100° gelb, riechend und nimmt an Gewicht zu. Websky.

Neben Vitriolöl oder im Vacuum.			Darby.	Otto.
44 C	264	65,09	64,36	65,00
41 H	41	10,11	10,40	10,10
3 O	24	5,92	6,34	6,12
BaO	76,6	18,88	18,90	18,78
$C^{44}H^{41}BaO^{4}$	405,6	100,00	100,00	100,00

Bleisalz. — Wird aus dem Natronsalz durch weingeistigen Bleizucker gefällt. Darby. Das (feuchte? Kr.) Bleisalz wird bei 60° weich, bei 80° flüssig. Wetsky. Löst sich nicht in Aether. Vergl. 1939.

	Im Vacuum.		Darby.
44 C	264	59,87	59,7
41 H	41	9,29	9,3
3 O	24	5,44	5,6
PbO	112	25,40	25,4
$C^{44}H^{41}PbO^{4}$	441	100,00	100,0

Websky fand wechselnde Mengen Bleioxyd in dem mit heissem Wasser ausgewaschenen Salz.

Silbersalz. — Aus dem weingeistigen Ammoniaksalz fällt Silbersalpeter käsigen Niederschlag, der bald dunkel wird, im Vacuum zu trocknen. Darby. Der aus dem Natronsalz gefällte Niederschlag wird sogleich braunroth. Websky.

			Darby.
$C^{44}H^{41}O^{3}$	329	74,0	
AgO	116	26,0	25,7 bis 26,0
$C^{44}H^{41}AgO^{4}$	445	100,0	

Die Säure löst sich sehr leicht in *Weingeist* und *Aether*. Websky.

Erucadinsäure.

$$C^{44}H^{42}O^{4} = C^{44}H^{42},O^{4}.$$

Websky. *J. pr. Chem.* 58, 459.

Erucasäure verschluckt Salpetrigsäuregas, wird gelb, riechend und liefert durch Umkrystallisiren aus erkältetem Weingeist Erucadinsäure, während braunes Oel gelöst bleibt. Vergl. VII, 1940.

Weisse, geruch- und geschmacklose Masse, die bei 59 bis 60° schmilzt, bei 58 bis 59° zur glänzenden, feinnadligen Masse erstarrt.

			Websky. Mittel.
44 C	264	78,11	77,89
42 H	42	12,43	12,58
4 O	32	9,46	9,53
$C^{44}H^{42}O^{4}$	338	100,00	100,00

Isomer mit Erucasäure, verhält sich zu dieser wie Elaïdinsäure zu Oelsäure (VII, 1485).

Die Säure färbt sich bei 120° und wird riechend. — Ihr *Natronsalz* ist wie das erucasaure Natron zusammengesetzt und färbt sich bei 110°.

Anhang zu Erucasäure.

1. *Senfölsäure*. In den Samen des weissen und schwarzen Senfs. Wird aus der ätherischen Lösung des Bleisalzes durch Salzsäure und Weingeist geschieden und nach GOTTLIEB's Weise (VII, 1486) in Barytsalz verwandelt. DARBY (*Ann. Pharm*. 69, 6).

	Nach DARBY.				Nach STÄDELER.			DARBY.	
38	C	228	61,2	40	C	240	60,71	60,57	61,20
36	H	36	9,6	39	H	39	9,87	9,81	9,76
4	O	32	8,8	5	O	40	10,06		
	BaO	76,6	20,4		BaO	76,6	19,36	19,9	bis 20,4
$C^{38}H^{36}BaO^{5}$		372,6	100,00	$C^{40}H^{37}BaO^{4},2HO$		395,6	100,00		

Auch bei wiederholtem Umkrystallisiren bleibt der Barytgehalt derselbe. DARBY. STÄDELER (*Ann. Pharm*. 87, 135) vermuthet Wasser in dem Barytsalz, entweder nach DARBY's Formel 1 At., oder nach Seiner 2 At. Die flüssige Säure des Rapsöls (VII, 1943) könnte nach ihm Senfölsäure sein.

2. *Krystallisches Fett des Senföls*. — Man schüttelt das ausgepresste Senföl (wie es scheint aus weissem Senf) mit kaltem Weingeist von 36° B., giesst den Weingeist ab, und destillirt bis auf $^{1}/_{3}$, wo beim Erkalten das Fett anschiesst. — Weisse, perlglänzende, durchsichtige Blätter und Nadeln. Schmilzt bei 120°, gesteht beim Erkalten krystallisch, zum Theil unzersetzt verdampfbar. Wird durch Salpetersäure, ohne Kleesäure zu bilden, langsam in gelbes Harz verwandelt, das sich mit Kali scharlachroth färbt. Nicht durch Kali verseifbar. Löst sich in kaltem Weingeist und Aether, reichlicher noch beim Erwärmen. HENRY u. GAROT (*J. Chim. méd.* 1, 469; *Berz. Jahresber*. 6, 242 u. 263). Dieses Fett scheint Cholesterin zu sein. KR. DARBY fand die Seife des fetten Oels aus weissem Senf ganz in Wasser löslich, was gegen HENRY u. GAROT's Angaben spricht. — Ausserdem unterscheiden HENRY u. GAROT noch ein rothes Fett des Senfs, welches sie dem bei weiterem Verdampfen des obigen Auszugs anschiessenden schwefelblausauren Sinapin (VII, 467) durch Aether entziehen und dessen Dampf darüber gehaltenes Papier röthet. Es löst sich in Weingeist, mit cochenillerother Farbe in Aether und röthet Eisenoxydsalze nicht.

3. *Sinapisin von* SIMON. — Verschieden vom Sinapisin BOUTRON u. FREMY's (VII, 464). — Wird nur aus schwarzem Senf erhalten. — Man zieht Senfmehl, ohne das fette Oel abzupressen, so oft mit Weingeist von 94 Proc. aus, bis der Rückstand alle Schärfe verloren hat, presst aus, filtrirt, destillirt, bis der meiste Weingeist übergegangen ist, schüttelt die rückständige Flüssigkeit mit der 5-fachen Menge Aether, giesst den Aether ab, und wiederholt dieses wenigstens 5 Mal. Das nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Extract wird wieder mit kleineren Mengen Aether behandelt, wobei Zucker, fettes Oel (?) und Weichharz ungelöst bleiben, die ätherische Lösung wieder abgedampft und der Rückstand aufs Neue mit wenig Aether aufgenommen. So fährt man fort, bis der Rückstand sich völlig in Aether löslich zeigt, löst hierauf in kaltem Weingeist von 90 Proc., wobei besonders fettes Oel zurückbleibt, entfärbt mit Knochenkohle und verdunstet das Filtrat. Ein Theil des Sinapisins krystallisirt, ein anderer erst dann, wenn man die freiwillig verdunstete Mutterlauge aufs Neue mit kaltem Weingeist übergiesst und das noch vorhandene fette Oel beseitigt. Reinigung durch Umkrystallisiren aus Aether und Weingeist. 55 Pfd. Senf liefern 80 Gran Sinapisin. — Blendend weisse, fischschuppenähnliche Krystalle, dem essigsauren Silber oder Quecksilberoxydul gleichend. Schwieriger schmelzbar als die Fette und sublimirbar. Frei von Schwefel. — Löst sich nicht in Säuren, nicht in Alkalien und färbt sie nicht gelb. Löst sich ziemlich leicht in Weingeist, sehr leicht in Aether, in flüchtigen und fetten Oelen. SIMON (*Pogg*. 43, 651; 50, 379).

4. *Fettes Oel des schwarzen Senfs.* — Von *Sinapis nigra.* Goldgelb oder braungelb, spec. Gew. 0,9202 FONTENELLE, 0,917 bei 15°, SCHÜBLER; dickflüssiger als Baumöl, FONTENELLE, dünnflüssiger als Olivenöl und die Brassicaöle, verdickt sich bei — 12° bis 15° und erstarrt bei — 17°5 zur braungelben Masse. SCHÜBLER (*Br. Arch.* 14, 99). Riecht, kalt ausgepresst, schwach nach Senf und schmeckt milde; heiss ausgepresst ist es scharf. — Wird nicht leicht ranzig. Färbt sich mit salpetersaurem Quecksilberoxydul pomeranzengelb, aber bleibt flüssig. Bildet eine gelbe, sehr feste Natronseife. Löst sich in 1000 Th. FONTENELLE (*J. Chim. méd.* 1, 131; *Berz. Jahresb.* 6, 263), 1200 Th. THIBIERGE, (*N. Tr.* 4, 2, 259) Weingeist von 0,833 spec. Gew., in 4 Th. Aether. — Hält Glyceride von Erucasäure, einer besonderen Oelsäure und von Stearinsäure. DARBY.

5. *Fettes Oel des weissen Senfs.* — Von *Sinapis alba.* Dünnflüssig, hellbernsteingelb, geruchlos. Spec. Gew. 0,9142 bis 15°, SCHÜBLER, 0,9153, VAN KERCKHOFF. Schmeckt milde, DARBY, etwas scharf. SCHÜBLER. Erstarrt auch bei starker Winterkälte nicht, aber wird dickflüssig und trübe. DARBY. Verdickt sich bei — 11 bis 15° und gesteht bei — 16° zur gelbweissen Butter. SCHÜBLER. Hält schwefelblausaures Sinapin (VII, 464), das es an starken Weingeist abtritt. HENRY u. GAROT. Hält Glyceride von Erucasäure und einer besonderen Oelsäure. DARBY (*Ann. Pharm.* 69, 1).

6. *Brassicaöle.* — Aus den Samen verschiedener Arten Brassica (VIII, 38). Es sind zu unterscheiden:

a. *Winterrepsöl. Winterrübsenöl.* — Von *Brassica Napus oleïfera Dec.* Braungelb. Spec. Gew. 0,902 BRANDIS, 0,915 bei 15° LEFEBURE, 0,9182 bei 11° SCHARLING, 0,9193 BRISSON; 0,9128 bei 15°, des käuflichen, heiss ausgepressten 0,917. SCHÜBLER. Setzt bei — 1° Talg ab und gesteht bei — 4° völlig zur gelbweissen Butter. SCHÜBLER. — Das frisch gepresste Oel sondert beim Stehen Schleim ab, klärt sich und erscheint in den oberen Schichten grüngelb, in den unteren goldgelb. Es wird beim Erhitzen auf 200° grüngelb, stärker riechend, zersetzt sich bei 350° und lässt Gase übergehen, die sich zum sauren, dünnflüssigen, stark riechenden, gelbgrünen Oel verdichten. Bei 0° gerinnt es in 6 bis 8 Stunden zur Butter, die langsam bei 5 bis 6° schmilzt. Hält Glyceride von Erucasäure (Brassinsäure) und einer besonderen flüssigen Oelsäure, die beim Destilliren keine Sebacylsäure liefert. Löst sich wenig in Weingeist, leicht in Aether. WEBSKY.

b. *Kohlrepsöl, Kohlsaatöl, Huile de colza.* — Von *Brassica campestris oleïfera Dec.* Braungelb, fast geschmack- und geruchlos, erhält durch heisses Auspressen oder längeres Aufbewahren einen widrigen Beigeschmack. SCHÜBLER. Spec. Gew. 0,9136 SCHÜBLER, 0,9143 VAN KERCKHOFF, 0,915 bei 15° LEFEBURE, das dickflüssigste Brassicaöl. Setzt bei — 4° etwas Talg ab und gesteht bei — 6° zur gelben Butter. SCHÜBLER. — Das kalt ausgepresste, gelbe Oel hält im Mittel 70,32 Proc. C, 10,58 H und 19,10 O, es bildet beim Behandeln mit Chlor eine gelbe, sehr dickflüssige Verbindung von 1,060 spec. Gew. bei 10°, 17,68 Proc. Chlor haltend, mit Brom eine ähnliche von 1,253 spec. Gew. bei 21°5, die 32,5 Proc. Brom hält, sie sind nach den Formeln $C^{20}ClH^{17}O^4$ und $C^{20}BrH^{17}O^4$ zusammengesetzt. LEFORT (*N. J. Pharm.* 23, 284). — Liefert mit weingeistigem Ammoniak wenig Amid von 82° Erstarrungspunct. CARLET.

c. *Sommerrepsöl. Sommerrübsenöl.* — Von *Brassica praecox Dec.* Braungelb, dickflüssig, von 0,9139, SCHÜBLER, 0,9171, VAN KERCKHOFF, 0,9157, LEFEBURE, spec. Gew. bei 15°, 0,9223 bei 11°. SCHARLING. Setzt erst bei — 8° Talg ab und erstarrt bei — 10° zur gelbweissen Butter. SCHÜBLER.

d. *Kohlrübenöl. Rübsamenöl. Huile de navette.* — Von *Brassica Napobrassica Mill.* Dem Winterrepsöl ähnlich, von 0,9141 spec. Gew. bei 15°, SCHÜBLER, 0,9179 spec. Gew. bei 11°. SCHARLING. Dickflüssig, setzt unter 0° Talg ab und erstarrt bei — 4° zur gelbweissen Butter. SCHÜBLER.

e. *Wasserrepsöl. Wasserrübenöl.* — Von *Brassica Rapa.* Braungelb, das dünnflüssigste der Brassicaöle, von 0,9167 spec. Gew. bei 15°, setzt bei — 4 bis 6° Talg ab und erstarrt bei — 7°5 zur weissgelben Butter. Bleibt an der

Luft schmierig. Schübler. — Braconnot zerlegte dieses Oel (oder a?) durch Auspressen bei — 4° in 54 Th. gelbes Oel, nicht in der Kälte erstarrend, und 46 Th. Talg von 7°5 Schmelzpunct, der mit Schwefelsäure oder Salpetersäure keine Talg- oder Oelsäure, sondern zähe fadenziehende Masse lieferte. — Giebt schlechtere Seife als Baumöl und Thierfette. Pelletier.

Ueber die Verfälschung von Rüböl vergl. Laurot (*N. J. Pharm.* 2, 397 *J. pr. Chem.* 28, 251), Gobley (*N. J. Pharm.* 4, 285). — Repsöl liefert beim Destilliren mit Wasser ein herbes, rettigartig riechendes Destillat, auf dem eine brennend schmeckende Oelhaut schwimmt, so auch beim Destilliren mit wässrigem Kali. Glaser (*Repert.* 22, 102). — Bei der trocknen Destillation von Rüböl wird ein Gemenge von Acrol, [Sebacylsäure, Scharling (*J. pr. Chem.* 43, 264)] fetten Säuren und Kohlenwasserstoffen erhalten, welche letztere beim Ueberleiten über erhitzten Natronkalk Buttersäure und Baldriansäure, beim Oxydiren mit Salpetersäure eine braunrothe ölartige Nitroverbindung und ein Gemenge fetter Säuren bilden, nämlich Essigsäure, Metacetsäure, Buttersäure, Baldriansäure, Capronsäure und Oenanthylsäure. Schneider (*Ann. Pharm.* 70, 107). Vergl. über tr. Destill. von Repsöl auch Reichenbach (*J. pr. Chem.* 1, 377). — Frisches Rüböl liefert, wenn es mit Bleioxyd und Wasser gekocht wird, ausser dem Bleipflaster neutrales Oelsüss, aber durch längeres Stehen an der Luft zähe gewordenes Oel liefert hierbei ausser dem Bleipflaster eine Flüssigkeit, die nach Entfernung des Bleis durch Hydrothion sauer reagirt und Silbersalpeter reducirt, vielleicht wegen Gehalt an Acrylsäure. Ludwig (*Apoth. Ver. Zeit.* 1, 181).

Repsöl liefert beim Destilliren mit überschüssigem Alkali Geruch nach Buttermylester. Al. Müller (*Handwörterb.* 6, 874). — Rüböl entflammt sich mit chlorsaurem Kali und Vitriolöl. A. Vogel. — Es gesteht mit *salpetersaurem Quecksilberoxydul* in 2 bis 3 Tagen zum dunkelbraunen dicken Honig. Davidson. — Rüböl färbt sich mit Vitriolöl grün, Heidenreich, van Kerkhoff (*Lieb. Kopp* 1859, 701). — Zu 15 Gr. mit 5 Gr. Vitriolöl vermischt erhitzt es sich um 55°, mit 7½ Gr. Schwefelsäure, die 90 Proc. Vitriolöl hält, um 37°5. Fehling. — Helles Repsöl (a?) mit ⅕ Maass Schwefelsäure von 1,475 spec. Gew. geschüttelt, zeigt sich nach 15 Minuten ungefärbt, aber schwach roth gefärbt, wenn Schwefelsäure von 1,53 und braun, wenn solche von 1,635 spec. Gew. angewandt wurde. Syrupdicke Phosphorsäure, Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. oder schwächere in gleicher Weise angewandt, färben es nicht; Salpeterschwefelsäure färbt es in 2 Minuten dunkelbraun. Wird es mit ⅕ Maass Natronlauge von 1,34 spec. Gew. zum Sieden erhitzt, so entsteht eine feste schmutzig-weisse Masse. Calvert (*J. pr. Chem.* 61, 354). — Alle Brassicaöle schwärzen wegen Gehalt an Schwefel silberne Gefässe, in denen man sie mit überschüssigem Alkali kocht, auch dann wenn viel Leinöl oder Nussöl beigemischt ist. Mailho (*Compt. rend.* 40, 1218; *Lieb. Kopp* 1855, 822).

f. *Oelrettigöl.* — Aus dem Samen von *Raphanus chinensis Miller*. Braungelb, riecht und schmeckt milde; von 0,9187 spec. Gew. bei 15°, verdickt sich bei — 10° und erstarrt bei — 16° zur weissen Masse. Schübler.

Sauerstoffkern $C^{44}H^{32}O^{10}$.

Colocynthein.

$$?C^{44}H^{32}O^{12} = C^{44}H^{32}O^{10},O^{2}.$$

Das Colocynthin von Walz zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und sich als Harz ausscheidendes Colocynthein, welches man durch Auflösen in absolutem Aether reinigt. So hält es bei 100° im Mittel 65,99 Proc. C, 8,62 H, 25,99 O, woraus Walz die Formel $C^{44}H^{32}O^{13}$ (66,00 Proc. C, 8,00 H) berechnet. Diese ist, falls das Colocynthein als selbstständig zu betrachten, vielleicht mit der Formel $C^{44}H^{33}O^{13} = C^{44}H^{32}O^{12},HO$ zu vertauschen. Kr.

Glucosid des Colocynthein's.

Colocynthin.

HERBERGER. *Repert.* 35, 368.
LEBOURDAIS. *N. Ann. Chim. Phys.* 24, 58; *Pharm. Centr.* 1848, 763.
BASTICK. *Pharm. Journ. Transact.* 10, 239; *N. J. Pharm.* 19, 346; Ausz. *Lieb. Kopp* 1850, 550.
WALZ. *N. Jahrb. Pharm.* 9, 16 und 225; *Pharm. Viertelj.* 7, 558; *N. Br. Arch.* 96, 141. — *N. Jahrb. Pharm.* 16, 10.

Den Bitterstoff der Coloquinten versuchten bereits BRACONNOT (*J. Phys.* 84, 338), MEISSNER (*N. Tr.* 2, 1, 27) und VAUQUELIN darzustellen. — Findet sich hauptsächlich im Mark, weniger in den Kernen der Coloquinten. WALZ.

Darstellung. Man behandelt mit Weingeist von 0,84 spec. Gew. dargestelltes und vollständig ausgetrocknetes Coloquintenextract mit kaltem Wasser, filtrirt, wo im Rückstande Colocynthitin bleibt, fällt mit Bleizucker, entfernt den Niederschlag und fällt das Filtrat mit Bleiessig. Nach Absonderung auch dieses Niederschlages entfernt man Blei mit Hydrothion, fällt das Filtrat mit nicht überschüssiger wässriger Gerbsäure, erwärmt die Flüssigkeit mit dem Niederschlage, bis derselbe zum Harze schmilzt, wäscht und zerlegt ihn in Weingeist gelöst durch Schütteln mit Bleiessig oder durch Digeriren mit Bleioxydhydrat. Die vom gerbsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit durch Hydrothion von Blei befreit und mit Thierkohle entfärbt lässt bei freiwilligem Verdunsten goldgelbes Colocynthin, das man zerreibt und mit wasserfreiem Aether digerirt, wo reines Colocynthin zurückbleibt. WALZ. — Hierbei bleibt Colocynthin zurück: a. in den mit Weingeist erschöpften Coloquinten, durch Ausziehen mit Wasser, Fällen des Auszuges mit Weingeist und Verdunsten des Filtrats, aus dem Rückstande wie aus dem weingeistigen Extract zu gewinnen. — b. in den durch Bleizucker und Bleiessig erzeugten Niederschlägen neben Colocynthitin, Harz und Farbstoffen. Vergl. dessen Gewinnung: *N. Jahrb. Pharm.* 9, 226. — c. in der durch Gerbsäure ausgefällten Flüssigkeit. Man verdunstet dieselbe zur Hälfte, neutralisirt mit Soda, fällt mit Gerbsäure (!) und behandelt den Niederschlag wie oben. Das nunmehr erhaltene Filtrat liefert nochmals Colocynthin, wenn es mit Bleiessig ausgefällt, nach Entfernung des Niederschlages mit Natronlauge neutralisirt, mit Gerbsäure gefällt und dieser Niederschlag wie die obigen zerlegt wird. — 4½ Pfd. Coloquinten liefern 10 Drachmen Colocynthin. WALZ.

HERBERGER macerirt Coloquinten 2 Tage mit Wasser, presst aus, behandelt das ausgepresste Mark mit wenig kaltem Weingeist von 20° B., zieht den Rückstand mit hinreichend viel warmem, nicht kochendem Weingeist von 38° B. aus, dampft letztere Lösung zum Extract ab, befreit dieses durch Aether von Fett, löst den Rückstand in viel warmem Wasser, filtrirt, fällt mit Bleizucker, entfernt aus dem Filtrat das Blei mit Hydrothion, verdampft zum Syrup und vermischt mit etwas überschüssigem Ammoniak. Die gelben Flocken, welche niederfallen, werden in Weingeist gelöst, mit Thierkohle entfärbt und das Filtrat zur Trockne verdunstet. — So bleibt der grösste Theil des Colocynthins in Lösung. WALZ. — BASTICK fällt den mit kaltem Wasser bereiteten und zum Sieden erhitzten Auszug mit Bleizucker, filtrirt nach dem Erkalten, befreit das Filtrat durch Schwefelsäure vom Blei, durch Kochen von Essigsäure und verdunstet zur Trockne. Aus dem Rückstand zieht starker Weingeist Colocynthin, das beim Verdunsten als neutrales, röthlichbraunes Harz zurückbleibt. — So erhaltenes Colocynthin ist nicht vollständig in Wasser löslich. WALZ. — 3. LEBOURDAIS fällt den concentrirten Aufguss von Coloquintenmark mit Bleizucker, lässt das Filtrat langsam durch einen Thierkohle enthaltenden Trichter laufen, wäscht die Kohle, welche das Colocynthin aufgenommen hat, mit Wasser, trocknet und kocht sie mit Weingeist aus, wo die weingeistige Lösung beim Verdunsten kleine Warzen hinterlässt. — Erst nach langem Stehen mit Kohle wird aller Bitterstoff durch diese gefällt. WALZ.

Eigenschaften. Amorphe gelbe Masse, welche bei langsamem Verdunsten der weingeistigen Lösung, wie es scheint in weissgelben Büscheln krystallisirt. WALZ.

Berechnung nach WALZ.			WALZ. Mittel bei 100°.
56 C	336	59,78	59,41
42 H	42	7,47	7,64
23 O	184	32,75	32,95
$C^{56}H^{42}O^{23}$	562	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. *Verbrennt* beim Erhitzen ohne Rückstand. — 2. Bildet mit kaltem *Vitriolöl* eine hochrothe, dann sich bräunende Lösung, welche durch Wasser getrübt wird. WALZ. BASTICK's Colocynthin wird durch Vitriolöl verkohlt. — 3. Löst sich in *Salpetersäure* von 1,45 spec. Gew. unter heftigem Freiwerden rother Dämpfe, eine durch Wasser fällbare gelbe amorphe Säure bildend. BASTICK. Löst sich nach WALZ in Salpetersäure von 1,52 spec. Gew. anscheinend unverändert. — 4. Zerfällt beim Vermischen seiner wässrigen Lösung mit *verdünnter Schwefelsäure* oder *Salzsäure* und vollständig bei längerem Kochen in Colocyntheïn und Zucker; von letzterem wird aus 13 Th. Colocynthin soviel erhalten, dass dadurch die einem Theil Traubenzucker entsprechende Menge alkalischer Kupferlösung reducirt wird. $C^{56}H^{42}O^{23}+2HO = C^{44}H^{32}O^{13}+C^{12}H^{12}O^{12}$. WALZ. — 5. *Bromwasser* fällt wässriges Colocynthin und entfärbt sich; aus wässrigem *Dreifach-Chlorgold* reducirt Colocynthin nach 24 Stunden Metall. WALZ.

Löst sich in 8 Th. *Wasser* von 12°, in 6 Th. kochendem und fällt beim Erkalten oder Verdunsten als Oel nieder. Die wässrige Lösung fällt *Metallsalze* nicht und trübt Eisenvitriol nur schwach. — Löst sich in 6 Th. wässrigem, 10 Th. absolutem *Weingeist*, durch *Aether*, in dem es sich nicht löst, aus dieser Lösung fällbar. — Wird aus der wässrigen Lösung durch *Gerbsäure* gefällt. WALZ.

Harz der Coloquinthen. — Befreit man das weingeistige Extract durch Aether von Fett, durch Wasser von Bitterstoff, so bleibt das Harz als gelbbraune spröde geruchlose sehr bittere Masse, welche in der Hitze schmilzt, sich mit gelber Farbe in heisser Salpetersäure löst und Vitriolöl dunkelbraun färbt. Löst sich in warmem wässrigen Ammoniak und Kali zur gelbbraunen, durch Säuren in gelben Flocken fällbaren Flüssigkeit, leicht in Weingeist, nicht in Aether, fetten und flüchtigen Oelen. MEISSNER. Das Harz löst sich meist in wässrigem kohlensauren Natron, dabei gelbgraue Flocken abscheidend, meist in warmer wässriger Oxalsäure, aus dem Filtrat durch Gerbsäure als gelbweisser Niederschlag fällbar.

Colocynthitin. — Man zieht den in Wasser unlöslichen Theil des weingeistigen Coloquintenextractes mit Aether aus, entfärbt die braune Lösung mit Thierkohle, entfernt aus dem Filtrat den Aether und wäscht den trocknen Rückstand mit absolutem Weingeist. Wird der ungelöste Theil in kochendem Weingeist gelöst, so liefert die mit Thierkohle entfärbte Lösung beim Erkalten Krystalle von Colocynthitin, während der Rest der Lösung zur Gallerte erstarrt, die sich langsam in ein krystallisches Pulver von Colocynthitin umwandelt. — Geschmackloses krystallisches Pulver, aus mikroskopischen schief-rhombischen Säulen bestehend. Hält bei 100° im Mittel 69,8 Proc. C, 9,4 H, 20,8 O. — Löst sich nicht in kaltem absoluten Weingeist, aber in kochendem. WALZ.

Stammkern $C^{44}H^{44}$.

Behensäure.

$$C^{44}H^{44}O^{4} = C^{44}H^{44},O^{4}.$$

MULDER u. A. VÖLCKER. *Scheik. Onderz.* 3. Th. 5. St. 545; *J. pr. Chem.* 39, 351; Ausz. *Ann. Pharm.* 64, 342.

Ueber WALTER's Behensäure vergl. VII, 1282.

Vorkommen. Im Behenöl (VII, 1300) von *Moringa oleifera.*

Darstellung. Man zerlegt die durch Verseifen und Wiederzerlegen der Seife erhaltenen Fettsäuren des Oels durch Auspressen in einen flüssigen und in einen festen Theil, und scheidet aus letzterem durch Umkrystallisiren aus Weingeist die schwieriger schmelzbaren Säuren von der leichter schmelzbaren Margarinsäure. Dabei bleibt eine bei 83° schmelzende Säure ungelöst, die sich erst in stärkerem Weingeist löst und 81,5 Proc. C, 13,86 H hält, zu wenig für weitere Untersuchung.

Eigenschaften. Erstarrt nach dem Schmelzen zu glänzend weissen, zerreiblichen, der Stearinsäure ähnlichen Nadeln. Schmilzt bei 76°.

			Völcker. Mittel.
44 C	264	77,65	77,53
44 H	44	12,94	12,90
4 O	32	9,41	9,57
$C^{44}H^{44}O^4$	340	100,00	100,00

So nach Strecker (*Ann. Pharm.* 64, 346); Mulder giebt die Formel $C^{42}H^{42}O^4$. — Der bei 83° schmelzenden Säure könnte die Formel $C^{96}H^{96}O^4$ (81,8 C, 13,4 H) zukommen, doch betrachtet sie Heintz (*Pogg.* 92, 600) auf Grund des (im Verhältniss zur Melissinsäure) zu niedrigen Schmelzpuncts als ein Gemisch, was wohl ebenfalls für Behensäure gilt.

Behensaures Natron. — Die heisse weingeistige Lösung gesteht zur Gallerte, die nicht bei langem Stehen, aber beim Verdünnen mit Weingeist krystallisch wird.

			Völcker. Mittel.
44 C	264	72,92	72,03
43 H	43	11,88	11,78
3 O	24	6,63	7,55
NaO	31	8,57	8,64
$C^{44}H^{43}NaO^4$	362	100,00	100,00

Behensaurer Baryt. — Aus dem weingeistigen Natronsalz fällt salzsaurer Baryt einen Niederschlag, der dem stearinsauren Baryt gleicht.

			Völcker.
44 C	264	64,78	64,74
43 H	43	10,55	10,45
3 O	24	5,89	6,10
BaO	76,5	18,78	18,71
$C^{44}H^{43}BaO^4$	407,5	100,00	100,00

Behensaures Bleioxyd. — Wird aus dem weingeistigen Natronsalz durch Bleizucker erhalten.

			Völcker.
44 C	264	59,59	58,43
43 H	43	9,70	9,50
3 O	24	5,42	6,06
PbO	112	25,29	26,01
$C^{44}H^{43}PbO^4$	443	100,00	100,00

Behenvinester.

$$C^{48}H^{48}O^4 = C^4H^5O,C^{44}H^{43}O^3.$$

Völcker. *J. pr. Chem.* 39, 356.

Beim Einleiten von Salzsäuregas in weingeistige Behensäure scheidet sich der Ester in Krystallen ab, ehe noch die Flüssigkeit mit Salzsäuregas gesättigt ist.

Farblos, durchscheinend, krystallisch. Schmilzt bei 48 bis 49°. Geruchlos.

			Völcker.
48 C	288	78,26	78,48
48 H	48	13,04	12,98
4 O	32	8,70	8,54
$C^4H^5O,C^{44}H^{43}O^3$	368	100,00	100,00

Bromkern $C^{44}Br^2H^{42}$.

Bromerucasäure.

$$C^{44}Br^2H^{42}O^4 = C^{44}Br^2H^{42},O^4.$$

R. Otto. *Krit. Zeitschr.* 8, 275; *Ann. Pharm.* 135, 226.

Bildung und Darstellung. Man übergiesst Erucasäure mit Wasser und tropft Brom ein, so lange nach starkem Durchschütteln die Farbe des Broms noch verschwindet, wobei das Brom ohne Freiwerden von Hydrobrom von der Säure aufgenommen wird. Die erzeugte Bromerucasäure wird nach dem Abgiessen des Wassers und dem Verdampfen des überschüssigen Broms an der Luft durch Auflösen in warmem Weingeist und starkes Erkälten der Lösung in kleinen weissen Warzen von 42 bis 43° Schmelzpunct erhalten.

	Warzen.		Otto. Mittel.
44 C	264	53,01	53,15
2 Br	160	32,13	31,80
42 H	42	8,43	8,80
4 O	32	6,43	6,25
$C^{44}Br^2H^{42}O^4$	498	100,00	100,00

Bromerucasäure zersetzt sich nicht beim Aufbewahren. — Sie wird durch Behandeln ihrer weingeistigen, mit Salzsäure angesäuerten Lösung mit *Natriumamalgam* in Erucasäure verwandelt.

Barytsalz. — Wird durch essigsauren Baryt aus dem weingeistigen Ammoniaksalze als weisser Niederschlag gefällt. Schmilzt bei 100°, zersetzt sich dabei oder beim Liegen an der Luft durch Sauerstoffaufnahme und wird schmierig.

	Im Vacuum.		Otto.
$C^{44}Br^2H^{41}O^4$	497	87,89	
Ba	68,5	12,11	11,80
$C^{44}Br^2H^{41}BaO^4$	565,5	100,00	

Bleisalz. — Pflasterartiger Niederschlag, welcher aus der Lösung in viel kochendem absoluten Weingeist in kleinen weissen Krystallen anschiesst, die an der Luft bald ranzig werden.

	Krystalle.		Otto.
$C^{44}Br^{2}H^{41}O^{4}$	497	82,70	
Pb	104	17,30	16,6
$C^{44}Br^{2}H^{41}PbO^{4}$	601	100,00	

Die Säure löst sich in *Weingeist* und *Aether*, durch Wasser als Oel fällbar.

Verbindungen, 46 At. Kohlenstoff haltend

Stammkern $C^{46}H^{22}$; *Stickstoffkern* $C^{46}N^{4}H^{18}$.

Aribin.

$$C^{46}N^{4}H^{20} = C^{46}N^{4}H^{18},H^{2}.$$

Rieth (u. Wöhler). *Göttinger Nachrichten* 1861, 201; *Ann. Pharm.* 120, 247; *N. Ann. Chim. Phys.* 64, 485; *Rép. Chimie pure* 4, 237; *Lieb. Kopp* 1861, 532; Ausführl. *Dissertation über das Aribin von* R. Rieth, Göttingen 1861; *Ausz. Chem. Centr.* 1861, 903.

In der Rinde von *Arariba rubra*, einem brasilianischen Baume.

Darstellung. Man erschöpft die Rinde durch Digeriren mit heissem schwefelsäurehaltigen Wasser, engt den Auszug ein, beseitigt sich absetzenden Gyps, neutralisirt fast ganz mit kohlensaurem Natron und fällt mit Bleizucker. Nach dem Abfiltriren des Niederschlages wird das Filtrat mit Hydrothion behandelt, dadurch vom Blei und gelöst gebliebenen Farbstoff befreit, mit kohlensaurem Natron gefällt und wiederholt mit Aether geschüttelt, welcher das Aribin aufnimmt. Man versetzt die ätherische Lösung mit Salzsäure, sammelt das herausfallende salzsaure Aribin, reinigt es durch Umkrystallisiren, Auswaschen mit starker Salzsäure und zerlegt seine wässrige Lösung durch Schütteln mit kohlensaurem Natron und Aether. Das durch öfteres Wiederholen dieses Verfahrens gereinigte Aribin wird aus Aether umkrystallisirt. Es ist in wasserfreien und in gewässerten Krystallen zu erhalten.

Eigenschaften. Farblose stark glänzende rhombische Pyramiden oder Säulen mit Winkeln von 76°30′ und 103°30′. Schmilzt bei 229° und erstarrt krystallisch, sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen noch unter dem Schmelzpunct in sehr feinen langen Nadeln, nur bei raschem Erhitzen erscheinen auch brenzliche Producte. Reagirt alkalisch. Ohne Molecularrotationsvermögen.

			Rieth. Mittel.
46 C	276	78,43	78,33
4 N	56	15,89	15,87
20 H	20	5,68	5,79
$C^{46}N^{4}H^{20}$	352	100,00	99,99

Wird Aribin mit *Jodvinafer* einige Tage im Wasserbade erhitzt, so erzeugen sich gelbliche, in Wasser lösliche Krystalle, welche 49,29 Proc. C, 4,62 H halten, also wohl Hydriod-Bivinaribin und durch Vereinigung von 2 At. Jodvinafer mit 1 At. Aribin entstanden sind. $C^{46}N^4H^{20}+2C^4H^5J = C^{46}N^4H^{18}(2C^4H^5),2HJ$ (Rechn. = 48,82 Proc. C, 4,52 H). — Wird die weingeistige Lösung dieser Krystalle mit Silberoxyd zerlegt und nach Entfernung des Jodsilbers verdunstet, so bleibt *Bivinaribinhydrat* als amorpher gefärbter Firniss, welcher mit Salzsäure Krystalle erzeugt. Nochmals mit Jodvinafer erhitzt, liefert weingeistiges Bivinaribin eine braune Flüssigkeit und beim Einengen eine schwarze krystallische Masse mit viel freiem Jod.

Verbindungen. Mit Wasser. A. *Gewässertes Aribin.* — Vierseitige platte Säulen mit schiefen Endfläche, der ganzen Länge nach hohl und oben offen. Die durchsichtigen und glänzenden Krystalle verwittern beim Liegen an der Luft und werden undurchsichtig weiss, sie verlieren bei 100° alles Krystallwasser.

	Krystalle.		Rieth. Mittel.
$C^{46}N^4H^{20}$	352	70,97	71,59
16 HO	144	29,03	28,41
$C^{46}N^4H^{20}+16Aq$	496	100,00	100,00

B. *Wässrige Lösung.* — Aribin löst sich in 7762 Th. Wasser von 23°, reichlicher in heissem Wasser. Es scheidet sich aus der heiss gesättigten wässrigen Lösung anfangs in wasserfreien, später in zarten federartigen gewässerten Krystallen.

C. *Jod*, *Brom* und *Chlor* fällen aus verdünntem salzsauren Aribin braune, gelbe oder farblose Krystallnadeln, welche sich beim Erwärmen lösen und beim Erkalten wieder erscheinen.

D. Mit den *Säuren* vereinigt sich Aribin zu vorzüglich leicht krystallisirenden Salzen, dabei 2 oder 4 At. Säure aufnehmend. Aus der verdünnten wässrigen salzsauren Lösung fällen reines und kohlensaures Natron, Ammoniak, Kalkwasser krystallisches Aribin, welches sich beim Erwärmen löst, beim Erkalten wiedererscheint, Baryt- und Strontianwasser fällen beim Erwärmen unlöslichen Niederschlag. Auch viele Salze und Säuren erzeugen krystallische Niederschläge (zum Theil wohl deshalb, weil salzsaures Aribin wie in starker Salzsäure, so auch in Salzlösungen unlöslich ist, Kr.), so wirken: Phosphorsäure, Arsensäure, arsensaures Ammoniak, Jod-, Bromkalium, bromsaures, chlorsaures, salpetrigsaures, salpetersaures Kali, phosphorsaures Natron, Chlorbarium, Schwefelbarium, Schwefelstrontium, arsensaures, einfach- und zweifach-chromsaures Kali, Chlorquecksilber, Cyankalium, gelbes und rothes Blutlaugensalz, cyansaures und schwefelblausaures Kali, essigsaures Natron und essigsaure Magnesia. Keinen Niederschlag erzeugen: essigsaures, einfach- und halboxalsaures Ammoniak, oxalsaures Kali, bernsteinsaures Ammoniak und einfach-tartersaures Natron; auch löst essigsaures Ammoniak den durch essigsaures Natron erzeugten, Tartersäure den durch halb-tartersaures Natron erzeugten Niederschlag auf.

Schwefelsaures Aribin. — A. *Zweifach.* — Aus salzsaurem Aribin und schwefelsaurem Silberoxyd.

Bei 120°.			Rieth.
$C^{46}N^4H^{20}$	352	78,23	
$2(HO,SO^3)$	98	21,77	21,41
$C^{46}N^4H^{20},2(HO,SO^3)$	450	100,00	

B. *Vierfach.* — Man versetzt Aribin mit überschüssiger Schwefelsäure und wäscht das entstandene, in der überschüssigen Säure unlösliche Salz mit Aether und Aetherweingeist.

Bei 100°.			Rieth.
$C^{46}N^4H^{20}$	352	64,24	
$4(HO,SO^3)$	196	35,76	35,36
$C^{46}N^4H^{20},4(HO,SO^3)$	548	100,00	

Salzsaures Aribin. — Man leitet trocknes Salzsäuregas über Aribin und treibt die überschüssige Säure durch trockne Luft von 100° aus. — Feine Nadeln, welche sich leicht in Wasser lösen und durch conc. Salzsäure gefällt werden. Löst sich in Fuselöl, durchaus nicht in Aether.

			Rieth.
$C^{46}N^4H^{20}$	352	82,83	
$2HCl$	73	17,17	16,50
$C^{46}N^4H^{20},2HCl$	425	100,00	

Chlorplatin-salzsaures Aribin. — Aus salzsaurem Aribin fällt Chlorplatin hellgelbe Nadeln, welche sich beim Erwärmen auch nach Zusatz von Salzsäure nicht lösen.

			Rieth.
$C^{46}N^4H^{20},2HCl,4Cl$	567	74,18	
$2Pt$	197,4	25,82	25,55
$C^{46}N^4H^{20},2HCl,2PtCl^2$	764,4	100,00	

Aribin löst sich leicht in kaltem und mehr noch in heissem *Weingeist*, weniger in *Aether* und auch in *Fuselöl.*

Stammkern $C^{46}H^{30}$; *Sauerstoffkern* $C^{46}H^{20}O^{10}$.

Ononetin.

$$C^{46}H^{22}O^{12} = C^{46}H^{20}O^{10},H^2O^2.$$

Hlasiwetz. *Wien. Acad. Ber.* 15, 152.

Wird beim Kochen von Onospin mit Säuren neben Zucker, beim Kochen von Formonetin neben Ameisensäure gebildet.

Man erhitzt in 10 Th. Wasser gelöstes Onospin unter Eintropfen von verdünnter Schwefelsäure bis zur Trübung und bis sich die überstehende Flüssigkeit unter Ausscheidung von Oeltropfen wieder geklärt hat. Das beim Erkalten ausgeschiedene Ononetin wird durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. — Oder man kocht Formonetin mit Barytwasser, leitet Kohlensäure ein und kocht den Niederschlag mit weingeistiger Schwefelsäure aus, wodurch Ononetin in Lösung geht.

Eigenschaften. Farblose strahlig vereinigte spröde Säulen, stark lichtbrechend. Schmilzt bei 120°, dabei 1,86 Proc. an Gewicht verlierend und erstarrt beim Erkalten krystallisch.

	Bei 100°.		HLASIWETZ. Mittel.
46 C	276	70,05	69,33
22 H	22	5,58	5,72
12 O	96	24,37	24,95
$C^{46}H^{22}O^{12}$	394	100,00	100,00

So nach LIMPRICHT (*Lehrbuch* 623), nach HLASIWETZ $C^{46}H^{22}O^{13}$.

Zersetzungen. 1. Stösst beim Erhitzen auf Platinblech zum Husten reizenden Dampf aus, brennt mit Flamme und lässt leicht verbrennliche Kohle. — 2. *Vitriolöl* und *Braunstein* färben Ononetin schön carminroth. — 3. Schmilzt beim Erhitzen mit *Salpetersäure* zum Harz, entwickelt zu Thränen reizenden Geruch, bildet Oxalsäure und Pikrinsäure oder Styphninsäure. — 4. Die ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft dunkel chromgrün, dann durch Säuren in dunkelrothen Harzflocken fällbar.

Krystallisirtes Ononetin löst sich fast gar nicht in *Wasser*, durch Säuren frisch gefälltes löst sich in kochendem Wasser in kleiner Menge, beim Erkalten krystallisirend.

Löst sich leicht in wässrigen *Alkalien*. Wird durch *Bleiessig*, nicht durch andere Metallsalze aus der weingeistigen Lösung gefällt. — Färbt sich mit salzsaurem *Eisenoxyd* dunkelroth.

Löst sich leicht in *Weingeist*, wenig in warmem *Aether*.

Gepaarte Verbindungen des Ononetins.

a. Mit Ameisensäure.

Formonetin.

$$C^{48}H^{20}O^{12} = C^{46}H^{18}O^{8},C^{2}HO^{3}.$$

HLASIWETZ. *Wien. Acad. Ber.* 15, 160.

Bildung. Ononin zerfällt beim Kochen mit Säuren in Formonetin und Zucker.

Darstellung. Man kocht Ononin unter fortwährendem Umschütteln des Kolbens mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, bis die anfangs klare Lösung zum flockig-krystallischen Brei erstarrt ist, wäscht diesen mit kaltem Wasser und krystallisirt ihn aus kochendem Weingeist um. Oder man löst den Krystallbrei in Ammoniak, fällt die filtrirte Lösung mit soviel Salzsäure, dass noch ein Theil des Formonetins (und mit ihm aller Farbstoff) gelöst bleibt, sammelt, wäscht den gallertartigen Niederschlag und krystallisirt ihn aus Weingeist um.

Eigenschaften. Kleine Krystalle. Geschmacklos.

	Bei 100°.			Hlasiwetz. Mittel.
48 C		288	71,29	70,88
20 H		20	4,95	4,87
12 O		96	23,76	24,25
$C^{48}H^{20}O^{12}$		404	100,00	100,00

Hlasiwetz giebt die Formel $C^{50}H^{20}O^{13}$.

Färbt sich mit *Vitriolöl* und *Braunstein* schön violett. — Die Lösung in wässrigen *Alkalien* oder die in *Barytwasser* zerfällt beim Kochen in Ononetin und ameisensaures Salz. $C^{48}H^{20}O^{12} + 4HO = C^{46}H^{22}O^{12} + C^{2}H^{2}O^{4}$.

Löst sich nicht in *Wasser* und wird durch wässriges *Ammoniak* nicht verändert, durch *salzsaures Eisenoxyd* und andere *Metallsalze* nicht gefällt.

Löst sich in kochendem *Weingeist*, kaum in *Aether*.

b. Mit Zucker.

Onospin.

$$C^{58}H^{34}O^{24} = C^{46}H^{22}O^{12}, C^{12}H^{12}O^{12}.$$

Hlasiwetz. *Wien. Acad. Ber.* 15, 147.

Bildung. Ononin zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in Onospin und Ameisensäure.

Darstellung. Man kocht Ononin mit Barytwasser längere Zeit, bis nöthigenfalls nach Zusatz von mehr Barytwasser eine reingelbe Lösung entstanden ist, erkältet, leitet Kohlensäure ein oder versetzt mit durchaus nicht überschüssiger Schwefelsäure, so lange noch starkes Schäumen stattfindet, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit etwas kaltem Wasser, nimmt ihn noch feucht vom Filter und kocht ihn nach dem Neutralisiren mit wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure wiederholt mit Wasser aus. Die heiss filtrirten Auskochungen erstarren beim Erkalten zum Krystallbrei von Onospin, den man sammelt und 3 bis 4 Mal, zuletzt mit Hülfe von Thierkohle aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die vom kohlensauren Baryt und Onospin abfiltrirte Flüssigkeit hält ameisensauren Baryt und zuweilen noch Onospin-Baryt, welcher sich beim Erkälten langsam als bernsteingelbes Harz ausscheidet. Dieses mit durchaus nicht überschüssiger Schwefelsäure in weingeistiger Lösung zerlegt, giebt nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Baryts beim Verdunsten noch Onospin.

Eigenschaften. Mikroskopische Krystalle, welche zu einer glänzenden Haut zusammentrocknen, beim Reiben etwas electrisch. Fast geschmacklos. Schmilzt bei 162°, verändert sich auch bei 200° nicht weiter oder sublimirt zum kleinen Theil und erstarrt zum durchscheinenden, hygroskopischen, beim Zerreiben stark electrischen Gummi von bitterlich-zusammenziehenden Geschmack, welches aus kochendem Wasser wieder Krystalle liefert.

Bei 100°.				Hlasiwetz. Mittel.
58 C	348	60,63		60,15
34 H	34	5,92		6,04
24 O	192	33,45		33,81
$C^{58}H^{34}O^{24}$	574	100,00		100,00

Nach Hlasiwetz $C^{58}H^{34}O^{25}$, obige Formel gab Limpricht.

Zersetzungen. 1. Schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech, *verbrennt* mit Flamme und schwachem Geruch nach Zucker. — 2. Löst sich in *Vitriolöl* mit rothgelber Farbe, die auf Zusatz von *Braunstein* dunkelcarminroth wird. — 3. Wird durch *Salpetersäure* unter Bildung von Oxalsäure oxydirt. — 4. Löst sich beim Kochen mit verdünnter *Salzsäure* oder *Schwefelsäure* und zerfällt in Zucker und Ononetin, welches sich krystallisch oder in Oeltropfen ausscheidet. $C^{58}H^{34}O^{24} = C^{46}H^{22}O^{12} + C^{12}H^{12}O^{12}$. Limpricht. Dabei werden aus 100 Theilen Onospin 29,9 Th. Zucker im Mittel erhalten (Rechnung 31,36 Proc. $C^{12}H^{12}O^{12}$).

Verbindungen. Löst sich in kochendem *Wasser* nach allen Verhältnissen und krystallisirt beim Erkalten.

Löst sich leicht in wässrigem *Ammoniak* und in wässrigen *Alkalien*, durch Säuren fällbar. Krystallisirt unverändert beim Verdunsten der Lösung in Ammoniak.

Onospin-Baryt. — Wird zuweilen bei Bereitung von Onospin als Harz erhalten, welches wechselnde Mengen Baryt enthält. Löst sich leicht in Weingeist und krystallisirt nach längerem Stehen.

Onospin wird durch *Metallsalze*, ausser durch *Bleiessig* nicht gefällt. Es reducirt kochendes *salpetersaures Silberoxyd* nicht. Es färbt wässriges *salzsaures Eisenoxyd* auch in verdünnter wässriger oder weingeistiger Lösung dunkelkirschroth. Es reducirt *alkalische Kupferoxydlösung* nicht.

Löst sich leicht in *Weingeist*, kaum in *Aether*.

c. Mit Ameisensäure und Zucker.

Ononin.

$$C^{60}H^{34}O^{26} = C^{46}H^{21}O^{11},C^{12}H^{12}O^{12},C^{2}HO^{3}.$$

Reinsch. *Repert.* 76, 12; 78, 18; *Berzel. Jahresber.* 23, 506.
Hlasiwetz. *Wien. Acad. Ber.* 15, 142; *J. pr. Chem.* 65, 419; *Ann. Pharm. Centr.* 1855, 449 und 470; *Pharm. Viertelj.* 4, 544; *Chem. Gaz.* 1855, 321 und 342; *N. Ann. Chim. Phys.* 46, 374; *Lieb. Kopp* 1855, 713.

In der Wurzel von *Ononis spinosa* von Reinsch entdeckt, hauptsächlich von Hlasiwetz untersucht. — Von Ononid (VII, 1484) zu unterscheiden.

Darstellung. 1. Man fällt den Absud der Wurzel mit Bleizucker und leitet in das Filtrat Hydrothion. Mit dem Schwefelblei fällt das Ononin nieder, welches man dem gewaschenen und getrockneten Niederschlage durch 3 bis 4 Mal wiederholtes Auskochen mit Weingeist entzieht und durch Umkrystallisiren aus Weingeist mit Hülfe

von Thierkohle reinigt. Der durch Bleizucker entstandene Niederschlag liefert nach dem Umwandeln in Schwefelblei und Auskochen mit Weingeist noch etwas Ononin, aber zu wenig für den Verbrauch an Weingeist und Zeit. HLASIWETZ. — 2. Man wäscht das weingeistige Extract der Wurzel mit warmem Wasser und kocht den Rückstand unter Zusatz von Bleiglätte mit Weingeist aus, welcher das Ononin aufnimmt und nach dem Filtriren und Einengen weiter zu reinigende Krystalle liefert. Aus den wässrigen Lösungen lässt sich nach 1 noch etwas Ononin scheiden. TROMMSDORFF. — 3. Man kocht die Wurzel mit Weingeist aus, filtrirt heiss und engt zum Syrup ein, welchem man durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Wasser, Aether und Weingeist von 60 Proc. das in diesen Flüssigkeiten Lösliche entzieht. Der Rückstand ist ein hellbraunes Pulver, aus dessen Lösung in kochendem Weingeist beim Erkalten und Einengen Ononin krystallisirt. Es ist noch durch Waschen mit kaltem Weingeist von 75 Proc., welcher Ononid aufnimmt, und Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist mit Hülfe von Thierkohle zu reinigen. REINSCH.

Eigenschaften. Farblose vierseitige Nadeln oder Blättchen, nach HLASIWETZ geruch- und geschmacklos, nach REINSCH hintennach etwas süsslich schmeckend. Schmilzt bei 235° unter einiger Veränderung, 2,65 Proc. an Gewicht verlierend und erstarrt beim Erkalten krystallisch. HLASIWETZ.

Bei 100°.			HLASIWETZ. Mittel.
60 C	360	59,80	59,87
34 H	34	5,64	5,60
26 O	208	34,56	34,53
$C^{60}H^{34}O^{26}$	602	100,00	100,00

So nach LIMPRICHT (*Grundriss* 680 und *Lehrbuch* 622). Da diese Formel paare Atomzahlen hält, die Zersetzungsproducte erklärt und genügend mit den Analysen übereinstimmt, verdient sie vor der von HLASIWETZ $C^{62}H^{34}O^{27}$ den Vorzug. KR.

Zersetzungen. 1. Schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech und *verbrennt* mit Flamme. HLASIWETZ. — 2. Beim *Erhitzen* im Glasrohr wird ein Sublimat und brauner, später verkohlender Rückstand erhalten. REINSCH. — 3. Bildet mit *Vitriolöl* eine rothgelbe, dann kirschroth werdende Lösung, welche auf Zusatz von Braunstein schön carminroth wird. — 4. Wird durch *Salpetersäure* mit gelber Farbe gelöst und unter Bildung von Oxalsäure, HLASIWETZ, einer bitteren Substanz und einer eigenthümlichen Säure zersetzt. REINSCH. — 5. Die Lösung in heisser *Salzsäure* oder *verdünnter Schwefelsäure* zerfällt beim Kochen in Zucker und sich krystallisch ausscheidendes Formonetin. HLASIWETZ. $C^{60}H^{34}O^{26} = C^{48}H^{20}O^{12} + C^{12}H^{12}O^{12} + 2HO$. — 6. Löst sich bei längerem Kochen mit *Barytwasser* (oder *Kalilauge*) mit gelber Farbe, schwach gewürzhaften Geruch entwickelnd, und zerfällt unter Aufnahme von Wasser in Onospin und Ameisensäure. HLASIWETZ. $C^{60}H^{34}O^{26} + 2HO = C^{58}H^{34}O^{24} + C^2H^2O^4$.

Verbindungen. Löst sich nicht in kaltem, wenig in kochendem *Wasser* und krystallisirt beim Erkalten. Wird nicht verändert durch *Chlorwasser*, nicht durch *Ammoniak*, wässriges *Eisenchlorid*, oder durch *Metallsalze*. Wird durch *Bleiessig* aus weingeistiger Lösung in weissen Flocken gefällt. HLASIWETZ.

Löst sich in starkem *Weingeist* nach längerem Kochen. Mit Wasser längere Zeit gekochtes Ononin wird von mässig starkem Weingeist aufgenommen.

Löst sich fast gar nicht in *Aether*. HLASIWETZ. REINSCH.

Stammkern $C^{46}H^{34}$; *Sauerstoffstickstoffkern* $C^{46}N^2H^{24}O^8$.

Aricin.

$$C^{46}N^2H^{26}O^8 = C^{46}N^2H^{24}O^8,H^2.$$

PELLETIER u. CORIOL. *J. Pharm.* 15, 565; *N. Tr.* 21, 1, 127; *Repert.* 33, 364.
LEVERKÖHN. *Repert.* 33, 353.
PELLETIER. *Ann. Chim. Phys.* 51, 185; *Schw.* 67, 81; *Ann. Pharm.* 6, 23.
MANZINI. *N. J. Pharm.* 2, 95; Ausz. *Compt. rend.* 15, 105; *J. pr. Chem.* 29, 42; *N. Br. Arch.* 32, 48; *N. Ann. Chim. Phys.* 6, 127. — *N. J. Pharm.* 2, 313.
F. L. WINCKLER. *Repert.* 75, 299; 81, 249.

Cusconin, PELLETIER, WINCKLER. *Cinchovatin*, MANZINI. — 1829 von PELLETIER u. CORIOL entdeckt.

In der *China de Cusco vera* (*Wiggers* 412), welche PELLETIER u. CORIOL und LEVERKÖHN als falsche Calisaya untersuchten. In der *China Jaen pallida* (*Wiggers* 402). MANZINI. — WINCKLER untersuchte PELLETIER's Rinde. Diese färbt sich mit conc. Salpetersäure grün, ebenso der aus ihr mit Aether erhaltene Auszug.

Bildung. Behandelt man Chinon mit Salpeter und Vitriolöl, fügt Wasser und Zink hinzu, verdampft nach 24 Stunden und zieht mit Weingeist aus, so wird Aricin erhalten, welches sich mit Salpetersäure grünt. SCHOONBROODT (*Par. Soc. Bull.* 1, 107; *Chem. Centr.* 1863, 111). Diese Angabe bedarf sehr der Bestätigung. KR.

Darstellung. Wird wie Chinin durch Auskochen der Rinde mit angesäuertem Wasser, Behandeln des Auszuges mit Kalk und Ausziehen des Kalkniederschlages mit Weingeist von 36° erhalten. Man filtrirt siedend heiss, wo die braune Flüssigkeit am anderen Tage das meiste Aricin in schönen Krystallen abgesetzt hat. Diese trennt man, destillirt aus der Mutterlauge den meisten Weingeist ab, behandelt den schwarzen Rückstand mit wenig überschüssiger verdünnter Salzsäure, fügt conc. Kochsalzlösung zu, welche den Farbstoff fällt, filtrirt und fällt mit Ammoniak. Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Kochsalz, dann nach dem Filtriren mit Ammoniak gefällt, bis das Aricin strohgelb erscheint, worauf man es noch durch Umkrystallisiren aus Weingeist mit Hülfe von Thierkohle reinigt. MANZINI. — WINCKLER unterwirft die durch Ausziehen des Kalkniederschlages erhaltene Tinctur der Destillation, löst das rückbleibende Harz in sehr verdünnter Essigsäure, entfärbt die Lösung mit Bleizucker, Bleiessig und Thierkohle, fällt mit Ammoniak und reinigt durch Umkrystallisiren. Es werden 1,4 Proc. der Rinde erhalten.

Eigenschaften. Steife Nadeln, anfangs geschmacklos, dann erwärmend und scharf, in Säure gelöst sehr bitter schmeckend. PELLETIER u. CORIOL. Glasglänzende, kreisförmig geordnete, sehr feine Säulen. WINCKLER. Nach MANZINI farblose Krystalle, länger als die des Cinchonins, geruchlos, im Munde langsam bitteren Geschmack entwickelnd. Reagirt alkalisch. Verändert sich nicht bei 150°, schmilzt bei 188° ohne Gewichtsverlust zum Harz, das bei neuem Erhitzen denselben Schmelzpunct zeigt. MANZINI. LEVERKÖHN's Aricin war bitter, nicht alkalisch und nicht krystallisirbar, aber bildet wie das der Uebrigen mit Schwefelsäure eine zitternde Gallerte.

			PELLETIER.	MANZINI. Mittel, bei 120°.
46 C	276	70,05	69,60	69,59
2 N	28	7,09	8,00	7,36
26 H	26	6,60	7,00	7,04
8 O	64	16,26	15,40	16,01
$C^{46}N^2H^{26}O^8$	394	100,00	100,00	100,00

$C^{20}NH^{12}O^3$ nach PELLETIER; MANZINI's Formel hält 1 At. Wasserstoff mehr als die obige, welche GERHARDT (*Traité* 4, 152) vorschlug. — Isomer mit Brucin.

Entwickelt bei 190° brenzliche stinkende Producte und lässt Kohle. MANZINI. — Conc. *Salpetersäure* löst Aricin mit dunkelgrüner Farbe, verdünnte mit hellgrüner. PELLETIER u. CORIOL. WINCKLER's Aricin zeigte die Färbung nur im unreinen Zustande.

Löst sich kaum in *Wasser*, leicht in verdünnten *Säuren*, meist leicht krystallisirbare Salze bildend, die sich selbst in schwachem warmen Weingeist leicht lösen. Sie sind durch reine und kohlensaure Alkalien fällbar. MANZINI. Der Niederschlag ist pulvrig, nicht harzig. WINCKLER. Ammoniak fällt die Salze, doch bleibt bei überschüssigem Ammoniak ein Theil des Aricins gelöst, daraus krystallisirend, auch der anfangs amorphe Niederschlag wird nach einigen Tagen krystallisch. Die Salze werden durch Jodkalium, Zweifach-Chlorplatin, Chlorgold und durch Gerbsäure gefällt. MANZINI.

Schwefelsaures Aricin. — A. *Einfach?* — Die neutral reagirende Lösung von Aricin in verdünnter Schwefelsäure erstarrt beim Erkalten zur weissen zitternden Gallerte, die an der Luft zur hornartigen Masse austrocknet, durch kochendes Wasser wieder zur Gallerte wird. Aus Weingeist werden dem schwefelsaurem Chinin ähnliche seidenglänzende (matte, WINCKLER) Nadeln erhalten, deren (schwieriger als beim Cinchoninsulfat, leichter als beim Chininsulfat erfolgende, WINCKLER) Lösung in warmem Wasser beim Erkalten wieder gelatinirt. Löst sich nicht in Aether. PELLETIER u. CORIOL.

B. *Zweifach.* — Platte Nadeln, PELLETIER, Krystalle, durch Lösen von Aricin in wenig überschüssiger Schwefelsäure zu erhalten. Verliert bei 210° nicht an Gewicht. MANZINI. Die Lösung schillert blau. WINCKLER.

			Manzini.
46 C	276	56,09	55,59
2 N	28	5,69	
28 H	28	5,69	6,07
10 O	80	16,27	
2 SO^3	80	16,26	16,68
$C^{46}N^2H^{26}O^8,2HO,SO^3$	492	100,00	

Hydriod-Aricin. — Die Lösung von Aricin in warmer verdünnter Säure liefert beim Erkalten citrongelbe Nadeln, sehr wenig in kaltem, leicht in warmem Weingeist löslich. Unveränderlich bei 200°, backt bei 220° zusammen und schmilzt bei 250° zur dunklen Masse. Manzini.

	Bei 120°.		Manzini.
$C^{46}N^2H^{26}O^8$	394	75,48	-
HJ	128	24,52	24,54
$C^{46}N^2H^{26}O^8$,HJ	522	100,00	

Salzsaures Aricin. — 100 Th. Aricin nehmen beim Ueberleiten von Salzsäuregas bei 120° 8,52 Th. Salzsäure auf (1 At. = 9,26 Th. HCl). Die Masse erwärmt sich ohne zu schmelzen, färbt sich gelb, dann dunkelorange und lässt nach dem Auflösen in Weingeist und Verdunsten amorphes braunes Gummi. — Aus der Lösung von Aricin in warmer wässriger Säure werden beim Erkalten Krystalle erhalten, die im Vacuum ihr Krystallwasser verlieren, dann bei 120° nichts mehr. Manzini.

	Bei 130°.		Manzini.
$C^{46}N^2H^{26}O^8$	394	91,76	
HCl	36,5	8,24	8,33
$C^{46}N^2H^{26}O^8$,HCl	430,5	100,00	

Chlorplatin-salzsaures Aricin. — Citrongelber Niederschlag, sehr wenig in Wasser, leicht in Weingeist löslich, daraus bei freiwilligem Verdunsten des Weingeists krystallisirend. Manzini.

	Bei 120°.		Manzini.
$C^{46}N^2H^{26}O^8$	394	65,67	
HCl^3	107,5	17,91	
Pt	98,7	16,42	16,31
$C^{46}N^2H^{26}O^8,HCl,PtCl^2$	600,2	100,00	

Aricin löst sich leichter als Cinchonin, weniger als Chinin in *Weingeist*. Winckler. Löst sich in *Aether*.

Anhang zu Aricin.

Paricin.

F. L. Winckler. *Repert.* 91, 145; 92, 29 und 231. — *N. Repert.* 1, 11.

Vom Aricin zu unterscheiden. Von Winckler in der *China Jaen fusca* von *Para* (*Wiggers* 404) 1845 entdeckt und anfangs für Aricin (VII, 1958), später für eigenthümlich erklärt. — Findet sich auch in einer der *Cortex caribaeus* ähnlichen Rinde (*China de Para rubra*? Kr.). Winckler (*Repert.* 96, 341).

Darstellung. Man erschöpft die feingepulverte Rinde durch 3-maliges Auskochen jedesmal mit der 3-fachen Menge Weingeist von 80 Proc., destillirt von den Auszügen den meisten Weingeist ab, verdunstet den Rückstand zur Trockne und digerirt ihn nach dem Zerreiben mit warmer verdünnter Salzsäure, 1/31 rauchende Säure haltend, wobei ein Theil ungelöst bleibt. Das in Lösung gegangene Paricin wird durch kohlensaures Natron gefällt, gewaschen, getrocknet, in Aether gelöst, durch Verdunsten wiedergewonnen, in sehr verdünnter Salzsäure gelöst mit Thierkohle behandelt und wieder mit kohlensaurem Natron gefällt. Der beim ersten Auflösen in warmer verdünnter Salzsäure zurückbleibende Antheil lässt sich durch Erhitzen mit wässrigem kohlensauren Natron von einer rothen Verbindung befreien, worauf Säuren aus dem ungelöst Gebliebenen noch Paricin aufnehmen. Das so erhaltene Paricin lässt beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure noch geringen Rückstand.

Eigenschaften. Gelbe amorphe harzartige Masse. Das aus den sauren Lösungen durch Ammoniak oder Alkalien gefällte *Paricinhydrat*, 5,03 Proc. Wasser haltend, bildet ein weisses, sehr lockeres Pulver. Schmeckt sehr bitter.

Ist nach WEIDENBUSCH (vorläufigen) Analysen $C^{46}N^{2}H^{25}O^{6}$, mit der durch diese Formel gegebenen Menge Paricin seien im phosphorsauren, salzsauren und chromsauren Salz je 1 At. Säure und 1 At. Wasser verbunden.

Paricin färbt sich mit *Salpetersäure* von 1,4 spec. Gew. grüngelb, dann schön dunkelgrün, so auch durch Vitriolöl und wird durch letzteres zerstört.

Wird schwierig von *Wasser* benetzt und löst sich darin sehr wenig. — Löst sich in verdünnten *Säuren*, langsamer nach dem Trocknen, farblose oder gelbe, amorphe Salze bildend. Das schwefelsaure und salzsaure Salz werden aus ihren neutralen Lösungen durch Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure gefällt, die Niederschläge lösen sich in Wasser.

Phosphorsaures Paricin. — Aus dem salzsauren Salz durch phosphorsaures Natron zu fällen. Gleicht dem Hydrat, WINCKLER; hält 14,86 Proc. PO^{5}, 2,06 Proc. Wasser. WEIDENBUSCH.

Schwefelsaures Paricin. — Die Lösung von Paricin in warmer verdünnter Schwefelsäure gesteht beim Erkalten zur festen Gallerte, die zur braunen, durchscheinenden, hornartigen Masse austrocknet, beim Erwärmen undurchsichtig und zum weissen Pulver zerreiblich, nach dem Trocknen bei 100° 7,79 Proc. Schwefelsäure haltend. WINCKLER.

Salzsaures Paricin. — Die Lösung von Paricin in Salzsäure lässt beim Verdunsten farbloses zerreibliches Harz, welches nach WEIDENBUSCH 8,53 Proc. Wasser hält.

Chromsaures Paricin. — Hält 2,3 Proc. Wasser und 16,14 Proc. Chromsäure. WEIDENBUSCH.

Das salzsaure Paricin fällt *Chlorquecksilber*, WINCKLER, es fällt *Jodquecksilberkalium* gelbweiss, amorph. DELFFS.

Chlorplatin-salzsaures Paricin. — Gleicht dem Chininsalz. Verbrennt stürmisch beim Erhitzen. Hält 3 Proc. Wasser und 15 bis 16 Proc. Platin. WINCKLER.

Paricin löst sich leicht in *Weingeist* und *Aether*.

Brucin.

$$C^{46}N^{2}H^{26}O^{8} = C^{46}N^{2}H^{24}O^{8},H^{2}.$$

PELLETIER u. CAVENTOU. *Ann. Chim. Phys.* 12, 113; *J. Pharm.* 5, 529; *Schw.* 28, 32; *Gilb.* 63, 322; *Ann. Chim. Phys.* 26, 53.
MERCK. *N. Tr.* 20, 1, 134. — DUFLOS. *Schw.* 62, 68.
LIEBIG. *Pogg.* 21, 22 und 487. — *Ann. Pharm.* 26, 53; 29, 62.
REGNAULT. *Ann. Pharm.* 26, 20; *J. pr. Chem.* 16, 267. — *Ann. Pharm.* 29, 59.
PELLETIER. *Ann. Chim. Phys.* 63, 176; *Ann Pharm.* 22, 121. — *J. Pharm.* 24, 159; *Ann. Pharm.* 29, 53; *J. pr. Chem.* 14, 180. — *Ann. Chim. Phys.* 54, 186.

VARRENTRAPP u. WILL. *Ann. Pharm.* 39, 285.
DOLLFUSS. *Ann. Pharm.* 65, 214; *Lieb. Kopp* 1847 u. 1848, 629.
STRECKER. *Ann. Pharm.* 91, 76; *N. Ann. Chim. Phys.* 42, 366; *Lieb. Kopp* 1854, 520.

Von PELLETIER u. CAVENTOU 1819 entdeckt. — Findet sich in der Rinde von *Strychnos Nux vomica*, der falschen Angusturarinde; ferner neben Strychnin in der *Nux vomica*, spärlich in den Ignazbohnen und im *Upas Tieuté*. Vergl. VII, 1872. — Ein südamerikanisches Pfeilgift von Cuenia stammend und als *Caba longa* bezeichnet, hielt Brucin, aber kein Strychnin. PALM (*Pharm. Viertelj.* 11, 552).

Darstellung. 1. *Aus der Brechnuss.* — Bleibt bei Darstellung von Strychnin nach VII, 1872 neben Farbstoff im Weingeist von 84 Proc. gelöst und wird durch Verdunsten der weingeistigen Lösung zum Syrup, Neutralisiren mit kalter verdünnter Schwefelsäure und mehrtägiges Hinstellen als schwefelsaures Salz krystallisirt erhalten, welches man von der schwarzen Mutterlauge durch Auspressen trennt. Man löst die Krystalle in Wasser, entfärbt die Lösung mit Thierkohle und fällt mit Ammoniak, wobei ein Theil des Brucins niederfällt, der Rest aus der ammoniakalischen Flüssigkeit an der Luft anschiesst. Die Krystalle sind durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist von 80 Proc. zu reinigen. CORIOL u. SOUBEIRAN (*N. J. Pharm.* 45, 231). — WITTSTEIN (*Darstell.* u. *Prüfung* 215) verdunstet die weingeistige Mutterlauge des Strychnins mit 1/80 vom Gewicht der Brechnüsse an 2-fach-kleesaurem Kali zur Trockne, zerreibt und lässt den Rückstand mit 4 Th. absolutem Weingeist übergossen 2 Tage bei 0° stehen. Der ungelöste Theil wird noch mit eiskaltem absoluten Weingeist ausgewaschen, so lange derselbe gefärbt abläuft, in warmem Wasser gelöst, bis zum Verdampfen alles Weingeists erhitzt und mit 1/100 der Brechnüsse an Magnesia mehrere Tage geschüttelt. Man sammelt den Niederschlag, zieht ihn mit Weingeist von 90 Proc. aus, engt die Tincturen ein und stellt sie in die Kälte, wo sich das Brucin anfangs als Oel am Boden sammelt, dann krystallisch erstarrt. So liefern 10 Pfd. Brechnüsse 6 Drachmen Brucin. WITTSTEIN.

2. *Aus falscher Angusturarinde.* — Man befreit die Rinde mit Aether von Fett, kocht sie wiederholt mit Weingeist aus, dampft die Tincturen ab, löst den Rückstand in Wasser, fällt den meisten Farbstoff durch Bleiessig, filtrirt, beseitigt das überschüssige Blei durch Hydrothion, kocht das Filtrat, um etwas Strychnin abzuscheiden, mit 1/80 der Rinde an Bittererde, filtrirt wieder und verdunstet, wo mit Farbstoff verunreinigtes körniges Brucin bleibt. Man verwandelt dieses durch Zusatz von Kleesäure in kleesaures Brucin und behandelt dasselbe mit eiskaltem absoluten Weingeist, welcher den Farbstoff entzieht. Das zurückbleibende reine kleesaure Brucin wird durch Eindampfen mit Magnesia und Wasser zerlegt, worauf man die Masse mit Weingeist auszieht und die Tincturen zur Krystallisation bringt. PELLETIER u. CAVENTOU.

Die wasserhaltigen Krystalle sind noch durch Erhitzen vom Krystallwasser zu befreien.

Eigenschaften. Wasserfreies Brucin ist etwas über 100° zur farblosen Flüssigkeit schmelzbar, welche beim Erkalten zum spröden Wachs gesteht. Vergl. übrigens gewässertes Brucin.

Sehr kleine Mengen Brucin in der beim Strychnin (VII, 1876) angegebenen Weise auf dem Platinblech sehr vorsichtig erwärmt, liefern auf der aufgelegten Glasplatte weisslichen Anflug, in dem bei 80-facher Vergrösserung runde Körner, wenn aber für die nachstehenden Versuche zu stark erhitzt war, Fetttropfen sichtbar werden. Auf Zusatz von Wasser gerinnen die Körner zu dichteren Gruppen, ohne krystallisch zu werden, auch Ammoniakwasser statt des Wassers angewandt erzeugt keine Krystalle, sondern vereinigt die Körner zu hochgelben Oeltropfen. Conc. Salpetersäure färbt sie tief orangegelb, verdünnte Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure erzeugen rasch wieder verschwindende Krystallbildungen. Verdünnte Chromsäure löst die Körner nur langsam und unvollständig, aber macht bald am Rande des mikroskopischen Tropfens dunkelgelbe Säulen und Sterne erscheinen. HELWIG (*Anal. Zeitschr.* 3, 49).

			Dumas u. Pelletier.	Liebig.	Regnault.	Ettling.	Strecker.
46 C	276	70,00	74,11	69,90	69,95	69,98	70,00
2 N	28	7,10	7,22	5,07	7,07		
26 H	26	6,64	6,52	6,66	6,77	6,75	6,70
8 O	64	16,26	12,15	18,37	16,22		
$C^{46}N^2H^{26}O^8$	394	100,00	100,00	100,00	100,00		

Die Formel wurde von REGNAULT und DOLLFUSS festgestellt. Frühere Formeln: $C^{24}NH^{12}O^8$ DUMAS u. PELLETIER, $C^{32}NH^{18}O^6$, dann $C^{47}N^2H^{27}O^8$ LIEBIG, $C^{46}N^2H^{24}O^8$ REGNAULT, $C^{44}N^2H^{25}O^7$ VARRENTRAPP u. WILL. — Isomer mit Aricin (VII, 1956).

Zersetzungen. 1. Liefert über den Schmelzpunct *erhitzt* brennbares und sehr wenig kohlensaures Gas, Wasser, Essigsäure und viel brenzliches Oel, kein Ammoniak. PELLETIER u. CAVENTOU. — 2. Auf Platinblech geschmolzenes Brucin *entzündet* sich bei verstärkter Hitze und lässt voluminöse leicht verbrennliche Kohle. MERCK. — 3. Bei der Zerlegung seiner Salze durch *Electrolyse* tritt am positiven Pol die rothe Farbe auf, welche auch Salpetersäure erzeugt. PELLETIER u. COUERBE. Es verhält sich dem Morphin (VII, 1335) ähnlich. HLASIWETZ u. ROCHLEDER. — 4. Bildet mit *Jod* eine eigenth. Verbindung. S. unten. — *Brom* erzeugt Brombrucin, LAURENT; Bromwasser in wässrigem Brucin braunen Niederschlag. DUFLOS. — 5. Im Wasser vertheiltes Brucin löst sich beim Einleiten von *Chlorgas* zur gelben neutralen Flüssigkeit, welche dann sauer, rosenroth bis blutroth wird und sich unter Abscheidung von wenig gelblichen Flocken wieder entfärbt. Nach dem Neutralisiren mit Ammoniak verdunstet, lässt sie roth gefärbten Salmiak; aus der blutrothen Lösung scheidet Ammoniak amorphes bitteres, nicht mehr giftiges Harz. Wässriges salzsaures Brucin wird durch Chlorgas ebenso gefärbt, ohne wie Strychnin ein unlösliches Product abzuscheiden, PELLETIER, daher man durch die bei 10 Minuten langem Einleiten von Chlorgas eintretende Trübung Spuren Strychnin im Brucin entdecken kann. LEPAGE (*J. Pharm.* 26, 140). Chlorwasser färbt Brucinsalzlösungen schön hellroth, durch Ammoniak in Gelbbraun übergehend.

6. Brucin färbt sich nicht mit kaltem und gelb mit heissem *Vitriolöl*. KERSTING. GUY (*Anal. Zeitschr.* 1, 92). Vergl. unten. — 7. Entwickelt beim Destilliren seiner stark salzsauren Lösung mit *salpetrigsaurem Kali* viel mit grüngesäumter Flamme brennbares Gas. A. W. HOFMANN (*Ann. Pharm.* 75, 368).

8. Brucin färbt sich beim Uebergiessen mit *Salpetersäure* von 1,4 spec. Gew. dunkelroth, PELLETIER u. CAVENTOU, erwärmt sich und löst sich unter Entweichen von brennbarem Gase, beim Erkalten erstarrt der Rückstand zur orangefarbenen Masse durch Ausscheidung von Kakotelin. GERHARDT. Lässt man das ausgeschiedene Kakotelin einige Stunden mit der salpetersauren Mutterlauge in Berührung, so verwandelt es sich in einen anderen chromgelben Körper, der sich nicht in Wasser löst und beim Erhitzen verpufft. GERHARDT. — Das entweichende Gas ist ein Gemenge von Salpetrigformester, von dem 1 At. aus 1 At. Brucin erzeugt wird, von Stickoxydgas und von Kohlensäure; letztere Säure entsteht aus Oxalsäure, welche sich neben Kakotelin im Rückstande findet. Dabei treten aus 1 At. Brucin 4 At. Kohle als Oxalsäure oder Kohlensäure aus. $C^{46}N^2H^{26}O^8 + 5NO^5,HO = C^{40}N^4H^{22}O^{18}$ (Kakotelin) + $C^2H^3O,NO^3 + C^4H^2O^8 + 2NO^2 + 4HO$. STRECKER.

GERHARDT hielt das brennbare Gas für Salpetrigvinester, frei von Salpetergas und Kohlensäure, letztere Säure fehlt auch nach LAURENT im Gase. LIEBIG erhielt beim Erwärmen statt des Salpetrigformesters eine in der Kältemischung verdichtbare Flüssigkeit von 70 bis 75° Siedpunct, nicht mit Wasser mischbar und schwerer als verdünnte Salpetersäure, sie ist nach STRECKER vielleicht Salpeterformester und durch Anwendung verdünnterer Salpetersäure entstanden. LAURENT verdichtete das aus Brucin mit Salpetersäure erhaltene Gas zu einer Flüssigkeit, bei 10 bis 16° destillirbar, die mit Flamme und unter Ausscheidung von salpetrigen Dämpfen verbrannte, Kohle und Wasserstoff in demselben Verhältniss wie Salpetrigvinester hielt. Vielleicht hatte er ein Gemenge von Salpetrig- und Salpeterformester in Händen. KR. S. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 57, 94 und 58, 234), GERHARDT, LAURENT und ROSENGARTEN an den beim Kakotelin (VII, 1772) angegebenen Orten.

Die schön rothe Lösung von Brucin in überschüssiger Salpetersäure wird durch Hydrothion, schweflige Säure oder salzsaures Zinnoxydul entfärbt; sie wird beim Erwärmen oder bei weiterem Zusatz von Salpetersäure gelb, worauf salzsaures Zinnoxydul (auch Hydrothion-Ammoniak, FRESENIUS) augenblicklich wieder lebhaft violette Färbung und eben solchen Niederschlag hervorruft. PELLETIER u. CAVENTOU. Rauchende Salpetersäure löst Brucin unter starkem Aufblähen mit amaranthrother Farbe, Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. mit allmählich zunehmender braunrother. DUFLOS.

Schichtet man die Lösung von Brucin in 1000 Th. Wasser mit gleichviel *Vitriolöl*, so bildet sich bei Gegenwart von Spuren *Salpetersäure* eine rosenrothe Zone, welche am unteren Rande bald in Gelb übergeht, zum Nachweis sehr kleiner Mengen Salpetersäure brauchbar. KERSTING (*Ann. Pharm.* 125, 254). — Mit dem nach VII, 1075 bereiteten salpetersäurehaltigen Vitriolöl übergossen färbt sich Brucin vorübergehend roth, dann gelb, einige Tropfen Wasser befördern das Eintreten der gelben Farbe. Zusatz von Braunsteinstücken färbt die Lösung wieder roth, dann gummiguttgelb, durch fast vollständiges Neutralisiren oder durch Uebersättigen mit Ammoniak wird sie goldgelb. J. ERDMANN (*Ann. Pharm.* 120, 188). — Brucin aus *Nux vomica* färbt sich mit (salpetersäurehaltigem!) Vitriolöl rosenroth, orange und olivengrün, Brucin aus falscher Augustura zeigt die Farben reiner, welche

nicht in Grün, sondern in Hochgelb übergehen. MERCK. Auch andere oxydirende Körper (vergl. VII, 1075) zu der schwefelsauren Lösung gefügt, röthen wie Salpetersäure. LEFORT (*Rev. scient.* 16, 355). Uebermangansaures Kali färbt die schwefelsaure Lösung roth, braun, orange und gelb, GUY, chromsaures Kali unter Gasentwicklung dunkelgrün; Bleisuperoxyd bringt keine Veränderung hervor. RIEGEL (*N. Br. Arch.* 58, 279).

9. Wird 1 Th. krystallisirtes Brucin mit 10 Th. Wasser, 4½ Th. *Vitriolöl* und mit *Braunstein* vorsichtig erhitzt, so werden unter Aufschäumen der Masse entzündliche Dämpfe, wahrscheinlich von Holzgeist entwickelt. Bleisuperoxyd, Quecksilberoxyd oder chromsaures Kali statt des Braunsteins angewandt, wirken in gleicher Weise, doch bildet sich beim Erwärmen von 1 Th. Brucin mit 2-fach-chromsaurem Kali, 2 Th. Vitriolöl und 2½ Th. Wasser auch viel Kohlensäure und Ameisensäure. BAUMERT (*Ann. Pharm.* 70, 337).

Das flüchtige Product zeigt folgende Eigenschaften. Es riecht erstickend und wie das durch Salpetersäure aus Brucin erzeugte Product, ist farblos, ölartig, leicht entzündlich und mit blauer wenig leuchtender Flamme brennbar. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 65, 114). Es reducirt salpetersaures Silberoxyd, aber wird durch Kalilauge nicht verändert, ist also frei von Aldehyd. ROSENGARTEN (*Ann. Pharm.* 65, 114). Wird es durch Rectificiren über Kreide von Ameisensäure befreit und durch kohlensaures Kali ohne Erwärmen, dann noch mit Chlorcalcium möglichst entwässert, so bildet es eine wasserhelle Flüssigkeit von Gewürzgeruch, welche mit blauer Flamme verbrennt, beim Kochen mit Silberoxyd und Barytwasser Metall ausscheidet und eine an Baryt gebundene flüchtige Säure erzeugt. Es zeigt folgende Zusammensetzung:

			BAUMERT.		MERCK.	
			a.	b.	a.	b.
2 C	12	37,50	33,85	31,15	34,5	37,8
4 H	4	12,50	12,36	12,41	12,2	12,4
2 O	16	50,00	53,79	56,44	53,3	49,8
$C^2H^4O^2$	32	100,00	100,00	100,00	100,0	100,0

a ein Mal, b zwei Mal über Chlorcalcium rectificirt. Also nicht völlig wasserfreier Holzgeist.

10. Aus Brucin, *Bleisuperoxyd* und *verdünnter Schwefelsäure* werden ein in Weingeist löslicher brauner amorpher und ein darin unlöslicher schwarzer, in dünnen Schichten rother, ebenfalls amorpher Körper erhalten, welche sich mit conc. Salpetersäure und mit Vitriolöl roth oder gelbroth färben. E. MARCHAND (*N. J. Pharm.* 4, 28; *J. Chim. méd.* 20, 367).

11. Mit *Jodformafer*, STAHLSCHMIDT, *Jodvinafer*, GUNNING, *Zweifach-Bromvine*, SCHAD, erzeugt Brucin abgeleitete Verbindungen. — 12. Es wird weder bei der *Weingährung* des Zuckers, noch durch Fäulniss zersetzt. LAROCQUE u. THIBIERGE (*J. Chim. méd.* 18, 689).

Verbindungen. — A. *Mit Wasser.* 1. *Gewässertes Brucin.* — Krystallisirt bei langsamen Verdunsten der mit Wasser versetzten weingeistigen Lösung in wasserhellen schiefen 4-seitigen Säulen, PELLETIER u. CAVENTOU, oder in sternförmig gestellten Nadeln, MERCK; bei raschem Verdunsten werden perlglänzende, der Borsäure ähnliche Blätter erhalten. PELLETIER u. CAVENTOU. —

Schmeckt stark und anhaltend bitter. Giftig, doch minder heftig als Strychnin. — Linksdrehend, [α]r für klare Krystalle = 61,27°, für etwas verwitterte = 64,48°, beides in weingeistiger Lösung; in salzsaurer Lösung nur = 13,97°, doch stellt Ammoniak die ursprüngliche Drehkraft wieder her. BOUCHARDAT (*N. Ann. Chim. Phys.* 9, 213).

Verliert im Vacuum neben Vitriolöl, STRECKER, wenn es auf 130° oder bis zum Schmelzen erhitzt wird, alles Krystallwasser, in wasserfreies Brucin übergehend.

	Krystalle.		REGNAULT.	LIEBIG.	VARRENTRAPP u. WILL.
$C^{46}N^2H^{26}O^8$	394	84,55			
8HO	72	15,45	15,45	16,66	14,60
$C^{46}N^2H^{26}O^8$+8Aq	466	100,00			

Oder:

	Krystalle.		REGNAULT.	VARRENTRAPP u. WILL.
46 C	276	59,22	59,00	
2 N	28	6,01		6,65
34 H	34	7,29	7,29	
16 O	128	27,48		
$C^{46}N^2H^{26}O^8$+8Aq	466	100,00		

Nach PELLETIER u. DUMAS hält aus Wasser krystallisirtes Brucin 18,5, aus Weingeist angeschossenes 13,5 Proc. Krystallwasser.

2. *Wässrige Lösung.* — Brucin löst sich in 850 Th. kaltem, 500 Th. kochendem Wasser, PELLETIER u. CAVENTOU; in 768 Th. Wasser von 18³/₄° ABL; krystallisirtes Brucin in 320 Th. kaltem, 150 Th. kochendem Wasser. DUFLOS.

Löst sich nicht in *Ammoniakwasser*, MERCK; Kali und Ammoniak vermindern die Löslichkeit in Wasser, auch fällt Kalilauge sogleich, kohlensaures Kali nach einigem Stehen Brucin aus der kalten wässrigen Lösung. DUFLOS.

B. *Mit Jod.* — Jodtinctur fällt aus Brucinsalzen dichten kermesoder chokoladebraunen Niederschlag, welcher sich in der Hitze zur hellbraunen Flüssigkeit löst. SIMON (*Repert.* 65, 194). v. PLANTA. Der durch 2-fach-Jodkalium in essigsaurem Brucin auch bei grosser Verdünnung entstehende orangebraune Niederschlag löst sich in Kalilauge, nicht in Essigsäure. WORMLEY.

A. *Mit 1½ At. Jod.* — Wird aus kaltem weingeistigen Brucin durch nicht überschüssige Jodtinctur als brauner Niederschlag gefällt. PELLETIER. Krystallisirt nach REGNAULT in Blättchen.

			PELLETIER.
$2C^{46}N^2H^{26}O^8$	788	67,41	
3J	381	32,59	33,41
$2C^{46}N^2H^{26}O^8$,3J	1169	100,00	

B. *Mit 3 At. Jod.* — Brucin bräunt sich beim Zerreiben mit Jod und Wasser und bildet beim Kochen ein weiches Harz, welches

an Wasser nur Spuren abgiebt, sich völlig in kochendem Weingeist löst und beim Erkalten Jodbrucin als braunes Pulver, später auch Hydriod-Brucin in weissen Krystallen absetzt. — Jodbrucin röthet sich mit conc. Salpetersäure und mit salpetersaurem Silberoxyd. Pelletier. Auch diese Verbindung krystallisirt nach Regnault in Blättchen.

			Pelletier.	Regnault.
46 C	276	35,62		36,14
2 N	28	3,62		
26 H	26	3,35		3,55
8 O	64	8,25		
3 J	381	49,16	45,60	
$C^{46}N^{2}H^{26}O^{8}$,3J	775	100,00		

C. *Mit Säuren.* — Brucin neutralisirt die Säuren vollständig und bildet meist krystallisirbare sehr bittere Salze. Aus den wässrigen Brucinsalzen fällen alle Alkalien, auch Bittererde, Morphin und Strychnin, indem sie sich der Säure bemächtigen, das Brucin. Der durch reines und kohlensaures Kali erzeugte Niederschlag ist dicht, milchigtrübe und pulvrig, unlöslich im Ueberschuss des Fällungsmittels; er verwandelt sich unter Bindung von Wasser in concentrisch geordnete Nadeln, schon mit unbewaffnetem Auge zu erkennen. Ammoniak fällt Oeltröpfchen, leicht im sogleich zugesetzten überschüssigen Ammoniak löslich und daraus in Nadeln anschiessend, auch verwandeln sich die Tröpfchen bald in Nadeln. Fresenius. Bewirkt das Ammoniak Erhitzung, so fällt das Brucin als Oel nieder, welches in 2 Tagen unter Aufnahme von Wasser krystallisch wird. Pelletier u. Caventou. Zweifach-kohlensaures Natron bewirkt in neutralen Brucinsalzen nach einigem Stehen Abscheidung von Nadeln, welche sich nicht im überschüssigen Fällungsmittel, aber in der freiwerdenden Kohlensäure lösen, wenn man Salzsäure nicht bis zur Zersetzung alles kohlensauren Alkalis eintropft. Aus sauren Lösungen scheidet 2-fach-kohlensaures Natron erst mit dem Entweichen der Kohlensäure grössere Krystalle. Fresenius. Die Lösung von Brucin in 200 bis 500 Th. tartersäurehaltigem Wasser wird nach Zusatz von Tartersäure nicht mehr durch 2-fach-kohlensaures Alkali gefällt. Oppermann.

Kohlensaures Brucin. — Aus der sehr leicht erfolgenden Lösung von Brucin in kohlensäurehaltigem Wasser scheiden sich kohlensäurefreie Krystalle, ausgezeichnet durch Perlglanz und ihre Anordnung zu langen fedrigen Gestalten; auch fällen kohlensaure Alkalien aus Brucinsalzen kohlensäurefreies Brucin. Langlois (*N. Ann. Chim. Phys.* 48, 502; *Ann. Pharm.* 100, 374).

Phosphorsaures Brucin. — Mit Brucin neutralisirte wässrige Phosphorsäure liefert beim Abdampfen keine Krystalle; bei überschüssiger Säure bilden sich sehr leicht grosse rechtwinkliche Tafeln mit abgestumpften Endkanten bis zum Verschwinden der Seitenflächen; in trockner Luft schwach verwitternd und leicht in Wasser löslich. Pelletier u. Caventou. — Halb-phosphorsaures Natron

fällt salpetersaures Brucin nicht, in schwefelsaurem Brucin erzeugt es wenig Flocken, aus salzsaurem Brucin werden nach 12 Stunden oder später lange dünne Nadeln gefällt. v. PLANTA.

Aus wässriger Phosphorsäure und Brucin erhielt ANDERSON (*Ann. Pharm.* 66, 58) nach dem Einengen und Erkälten neutrale kurze dicke Säulen, welche an der Luft verwittern, bei 100° im Krystallwasser schmelzen und beim Erkalten zum Harz erstarren. Sie lösen sich nach jedem Verhältniss in heissem und ziemlich in kaltem Wasser.

			ANDERSON.
92 C	552	61,61	62,05
4 N	56	6,25	
55 H	55	6,14	6,51
19 O	162	18,08	
PO^5	71	7,92	
$2C^{46}N^2H^{26}O^8,3HO,PO^5$	896	100,00	

Durch Digeriren von wässrigem *1-fach-phosphorsaurem Natron mit Brucin* werden kurze dicke Säulen eines Doppelsalzes von der Formel $C^{46}N^2H^{26}O^8$, $NaO,2HO,PO^5$ erhalten. ANDERSON.

Unterschwefligsaures Brucin. — Bildet sich in einer Mischung von Brucin, Hydrothion-Ammoniak und Weingeist beim Stehen an der Luft. — Prismatische Nadeln, die im Vacuum neben Vitriolöl 1,79 Proc. Wasser (1 At. = 1,8 Proc. HO) verlieren. Löst sich in 105 Th. kaltem Wasser. HOW (*Pharm. Centr.* 1855, 95).

	Im Vacuum.		HOW.
46 C	276	56,67	56,58
2 N	28	5,74	
31 H	31	6,36	6,58
15 O	120	24,66	
2 S	32	6,57	
$C^{46}N^2H^{26}O^8,HO,S^2O^2+4Aq$	487	100,00	

Schwefelsaures Brucin. — A. *Einfach.* — Lange, anscheinend vierseitige, sehr bittere Nadeln, leicht löslich in Wasser und wenig in Weingeist. PELLETIER u. CAVENTOU. Verliert bei 130° 12 Proc. REGNAULT, 12,33 Proc. Wasser. VARRENTRAPP u. WILL (7 At. = 12,25 Proc. HO).

	Getrocknet.		REGNAULT.	VARRENTRAPP u. WILL.
46 C	276	62,30	61,86	
2 N	28	6,32	6,38	
27 H	27	6,09	6,53	
9 O	72	16,25	16,45	
SO^3	40	9,04	8,78	8,87
$C^{46}N^2H^{26}O^8,HO,SO^3$	443	100,00	100,00	

Das lufttrockne Salz hält 54,14 Proc. C, 6,62 H. LIEBIG (Rechn. = 54,54 C, 6,71 H).

B. *Zweifach.* — Durch Zusatz von Schwefelsäure zu der conc. wässrigen Lösung von A werden schnell grosse Krystalle erhalten, denen Aether die nicht zur Bildung von saurem Salz erforderliche Schwefelsäure entzieht. PELLETIER u. CAVENTOU.

Ueberjodsaures Brucin. — Aus weingeistigem Brucin und Ueberjodsäure zu erhalten. Schöne farblose Nadeln, beim Erhitzen mit schwachem Geräusch verpuffend. LANGLOIS (*N. Ann. Chim. Phys.* 34, 278). Löst sich leicht in Wasser und Weingeist; die Lösungen verändern sich an der Luft. BÖDEKER (*Ann. Pharm.* 71, 64).

Jodsaures Brucin. — Jodsäure und jodsaures Kali erzeugen in kalten wässrigen Brucinsalzen weder Färbung noch Niederschlag. SIMON. v. PLANTA. Das beim Neutralisiren von Brucin mit wässriger Jodsäure entstehende farblose Salz zerfällt beim Verdunsten in undurchsichtige seidenartige Krystalle eines basischen und in harte 4-seitige Säulen eines sauren Salzes. PELLETIER. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 45, 274) erhielt durch Auflösen von Brucin in Jodsäure eine rothe Flüssigkeit, welche keine deutlichen Krystalle lieferte, nach PELLETIER weil Er überschüssige Säure anwandte.

Hydriod-Brucin. — Jodkalium fällt aus essigsaurem Brucin (bei $^1/_{500}$ oder grösserem Gehalt der Lösung, WORMLEY) krystallischen Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser aus Weingeist in seidenglänzenden Nadeln anschiesst, welche sich in viel Ammoniakwasser lösen. MERCK. Aus dem salzsauren oder salpetersauren Salz fällt Jodkalium Nadeln oder Blättchen, aus dem schwefelsauren derbe Säulen. v. PLANTA. — Durchsichtige viereckige Blättchen oder sehr kurze Säulen, aus Jodkalium und schwefelsaurem Brucin oder durch Neutralisiren von Hydriodsäure mit Brucin zu erhalten. Löst sich reichlicher in Weingeist, als in Wasser. PELLETIER.

	Krystalle.		PELLETIER.
46 C	276	52,87	53,62
2 N	28	5,36	
27 H	27	5,17	
8 O	64	12,26	
J	127	24,34	23,57
$C^{46}N^2H^{26}O^8,HJ$	522	100,00	

Ueberchlorsaures Brucin. — Durch Neutralisiren verdünnter wässriger Ueberchlorsäure mit Brucin werden blassgelbe glänzende Säulen erhalten, welche bei 170° 5,4 Proc. Wasser verlieren und bei stärkerem Erhitzen verpuffen. — Löst sich sehr wenig in kaltem Wasser und Weingeist, auch in heissem weniger reichlich als das Strychninsalz. BÖDEKER (*Ann. Pharm.* 71, 62; *Lieb. Kopp* 1849, 382).

Chlorsaures Brucin. — Chlorsaures Kali fällt salpetersaures Brucin nicht. SIMON. Beim Auflösen von Brucin in warmer wässriger Chlorsäure wird eine rothe Flüssigkeit erhalten, welche durchsichtige Rhomboeder, dem Kalkspath ähnlich, absetzt, durch Umkrystallisiren farblos zu erhalten. Verpufft beim Erhitzen. Löst sich schwieriger in Wasser als chlorsaures Strychnin. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 45, 280).

Salzsaures Brucin. — 100 Th. trocknes Brucin nehmen 13,06 Th. Salzsäuregas auf und bilden eine in Wasser ohne Rückstand

lösliche Masse, LIEBIG, doch werden bei 130° nur 9,29 Th. Salzsäure zurückgehalten. REGNAULT (Rechn. = 9,26 Th. HCl). — Durch Lösen von Brucin in warmer wässriger Salzsäure werden beim Erkalten 4-seitige, schiefabgestumpfte Säulen und Nadeln, PELLETIER u. CAVENTOU, kleine Krystallbüschel erhalten. REGNAULT. Luftbeständig; löst sich sehr leicht in Wasser. PELLETIER u. CAVENTOU. Löst sich reichlich in warmem Kreosot. REICHENBACH.

		Getrocknet.		REGNAULT.
46	C	276	64,11	63,88
2	N	28	6,50	6,54
27	H	27	6,27	6,81
8	O	64	14,86	14,96
	Cl	35,5	8,26	7,81
$C^{46}N^{2}H^{26}O^{8}$,HCl		430,5	100,00	100,00

Flusssaures Brucin. — Die Lösung von Brucin in warmer mässig starker Flusssäure liefert beim Erkalten kleine farblose gerade rhombische Säulen, welche bei 100° 3,34 Proc. Wasser verlieren. — Löst sich in Wasser, kaum in kaltem und wenig in kochendem Weingeist. ELDERHORST (*Ann. Pharm.* 74, 79; *Lieb. Kopp* 1850, 432).

Salpetersaures Brucin. — Die neutrale Lösung von Brucin in Salpetersäure liefert beim Abdampfen amorphes Gummi, die saure sehr leicht grosse harte 4-seitige, mit 2 Flächen zugeschärfte Säulen. Wird in der Hitze roth, dann schwarz und entzündet sich mit schwacher Verpuffung. PELLETIER u. CAVENTOU. — Verliert bei 130° 7,23 Proc. Wasser = 4 At. REGNAULT (Rechn. = 7,32 Proc. HO).

		Getrocknet.		REGNAULT. Mittel.
46	C	276	60,39	60,50
3	N	42	9,19	8,92
27	H	27	5,90	6,06
14	O	112	24,52	24,52
$C^{46}N^{2}H^{26}O^{8}$,HO,NO^{5}		457	100,00	100,00

Phosphorantimonsäure (VII, 216) fällt aus wässrigem salzsauren Brucin auch bei grosser Verdünnung schön rosenrothen Niederschlag, der sich beim Erhitzen löst, beim Erkalten wieder erscheint, wobei sich die Flüssigkeit tief carmoisinroth färbt. F. SCHULZE (*Ann. Pharm.* 109, 179). — *Phosphormolybdänsäure* (VI, 526) erzeugt ochergelbe Flocken, SONNENSCHEIN; orangegelben Niederschlag, welcher sich nicht in Salpetersäure, in wässrigem Ammoniak mit gelbgrüner, beim Kochen brauner Farbe und auch in Alkalien löst. TRAPP (*Russ. Pharm. Zeitschr.* 2, 1; *Lieb. Kopp* 1863, 702).

Chromsaures Brucin. — Einfach- und zweifach-chromsaures Kali fällen aus essigsaurem Brucin gelbe, in Essigsäure unlösliche Nadeln, noch bei $^{1}/_{1000}$ Verdünnung. WORMLEY. Aus 1-fach-chromsaurem Kali und schwefelsaurem Brucin werden kleine hellgelbe Säulen des neutralen Salzes erhalten, die sich am Sonnen-

lichte röthen; aus Chromsäure und Brucin orangerothe glimmerartige Krystalle des sauren Salzes, sehr veränderlich am Licht. André (*N. J. Pharm.* 41, 341; *Krit. Zeitschr.* 5, 651). — Viel leichter in Wasser löslich als die entsprechenden Strychninsalze. Horsley.

Brucin zersetzt *Eisen-* und *Kupfervitriol* theilweis unter Bildung von Doppelsalzen. Pelletier u. Caventou. — Schwefelsaures Brucin vereinigt sich nicht mit *schwefelsaurem Eisenoxyd* zum Doppelsalz. Will (*Ann. Pharm.* 42, 111).

Jodquecksilberkalium fällt aus Brucinsalzen weisses oder gelbes Pulver, welches bald käsig zusammenballt, nicht merklich in Salzsäure löslich. v. Planta. Delffs. Aus salzsaurem Brucin, Jodkalium und Chlorquecksilber wird eine etwas in Wasser lösliche Doppelverbindung erhalten, derjenigen des Strychnins (VII, 1889) entsprechend. Groves.

Chlorquecksilber-salzsaures Brucin. — Chlorquecksilber fällt aus salzsaurem Brucin (aus schwefelsaurem oder salpetersaurem erst auf Zusatz von Kochsalz) dichten milchig trüben Niederschlag, welcher auf Zusatz von Salzsäure oder Salmiak körnig krystallisch wird. v. Planta. Die vorher saure Lösung zeigt sich nach der Fällung mit Chlorquecksilber neutral. Caillot (*Ann. Chim. Phys.* 42, 265). Aus conc. weingeistigem Chlorquecksilber und weingeistigem salzsauren Brucin werden kleine Nadeln erhalten, die sich beim Erwärmen mit mehr Weingeist und Salzsäure lösen und beim Erkalten wieder ausscheiden. Hinterberger (*Ann. Pharm.* 82, 311).

	Bei 100°.		Hinterberger.
46 C	276	39,36	39,31
2 N	28	3,99	
27 H	27	3,85	4,00
2 Hg	200	28,52	27,84
3 Cl	106,5	15,16	
8 O	64	9,12	
$C^{46}N^2H^{26}O^8$,HCl+2HgCl	701,5	100,00	

Dreifach-Chlorgold fällt die Brucinsalze braungelb. Merck. Der Niederschlag ist röthlich-graubraun, nicht merklich in Salzsäure löslich. v. Planta. Er ist gelb amorph, noch bei $^1/_{20000}$ Brucin sichtbar. Wormley.

Chlorplatin-salzsaures Brucin. — Chlorplatin fällt aus salzsaurem Brucin dichten gelben feinkörnigen Niederschlag, nicht merklich in Salzsäure löslich. Robinet. v. Planta. Der in essigsaurem Brucin entstehende hellgelbe, anfangs amorphe Niederschlag wird bald krystallisch. Wormley. — Gelbes krystallisches Pulver, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Liebig. Wird durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt. Anderson (*Ann. Pharm.* 96, 205).

			Liebig. Mittel.	Varrentrapp u. Will. Mittel.
$C^{46}N^2H^{26}O^8$	394	65,66		
HCl,Cl²	107,5	17,91		
Pt	98,7	16,43	16,16	16,52
$C^{46}N^2H^{26}O^8$,HCl,PtCl²	600,2	100,00		

Chloriridnatrium fällt aus Brucinsalzen ochergelben oder rothbraunen Niederschlag, unlöslich in Salzsäure. v. PLANTA.

Einfach-Cyaneisen-blausaures Brucin. — In der beim Strychnin (VII, 1891) angegebenen Weise werden aus Blutlaugensalz und salpetersaurem Brucin glänzende Nadeln erhalten, der Verbindung A des Strychnins entsprechend; auch fällt weingeistige Eisenblausäure aus weingeistigem Brucin amorphen weissen sauren Niederschlag, welcher der Verbindung B aus 1 At. Strychnin und 2 At. Cyaneisen gleicht. — Die Nadeln scheiden beim Kochen mit Wasser blauen Niederschlag ab. BRANDIS (*Ann. Pharm.* 66, 266).

Nadeln, neben Chlorcalcium.			BRANDIS. Mittel.
98 C	588	64,37	64,22
7 N	98	10,72	
56 H	56	6,11	6,52
18 O	144	15,74	
Fe	28	3,06	
$2(C^{46}N^2H^{26}O^8,HCy),FeCy+2HO$	914	100,00	

Anderthalb-Cyaneisen-blausaures Brucin. — Rothes Blutlaugensalz erzeugt mit salzsaurem Brucin nach einigem Stehen Krystalle, welche sich im Vacuum bläuen. DOLLFUSS. — Dunkelgelb, im Uebrigen dem Strychninsalz (VII, 1892) gleichend. BRANDIS.

Cyanplatin-blausaures Brucin. — Sechsseitige rhombische Tafeln, aus Cyanplatinkalium und Brucinsalzen zu erhalten. DELFFS (*N. Jahrb. Pharm.* 21, 31).

Schwefelblausaures Brucin. — Schwefelcyankalium fällt aus essigsaurem Brucin weissen käsigen Niederschlag, welcher beim Erhitzen langsam verschwindet. O. HENRY (*J. Pharm.* 24, 149). Der aus salzsaurem Brucin gefällte Niederschlag ist kugelig, aus salpetersaurem oder schwefelsaurem Brucin werden Blättchen und Tafeln erhalten. v. PLANTA. Aus verdünntem salzsauren Brucin fällt Schwefelcyankalium mikroskopische sehr dünne Nadelbüschel. ANDERSON (*N. J. Pharm.* 13, 443). Die Krystalle lösen sich nach dem Abgiessen der Flüssigkeit, welche wegen Gehalt an Schwefelcyankalium kaum lösend wirkt, leicht in reinem Wasser und sehr leicht in Weingeist. LEPAGE (*J. Pharm.* 26, 140). — Neutralisirt man nicht zu verdünnte Schwefelblausäure mit weingeistigem Brucin, so schiessen wasserhelle Blättchen an, welche bei 100° nicht an Gewicht verlieren und nicht schmelzen; ziemlich leicht löslich in Wasser. DOLLFUSS.

			DOLLFUSS.
48 C	288	63,57	63,23
3 N	42	9,27	
27 H	27	5,96	6,13
2 S	32	7,06	
8 O	64	14,14	
$C^{46}N^2H^{26}O^8,C^2NHS^2$	453	100,00	

Hält 12,90 Proc. Schwefelblausäure (Rechn. = 13,02 Proc.). DOLLFUSS.

Kleesaures Brucin krystallisirt besonders bei Säureüberschuss in langen Nadeln. — *Essigsaures Brucin* ist sehr leicht löslich und nicht krystallisirbar. PELLETIER u. CAVENTOU. — Das neutrale *milchsaure Brucin* löst noch mehr Brucin. CORIOL (*J. Scienc. Phys.* 3, 247).

Tartersaures Brucin. — Vergl. VII, 1643. Aus Tartersäure oder Antitartersäure, 1 oder 2 At. Brucin werden durch Auflösen in Wasser oder Weingeist 4 verschiedene Salze erhalten.

A. *Rechtstartersaures Brucin.* — a. *Halb.* — Scheidet sich, wenn man weingeistiges Brucin mit weingeistiger Tartersäure im Atomverhältniss von 1 : 2 mischt, sogleich in Blättern aus, welche (bei Anwendung von 95-proc. Weingeist) 11 At. Wasser halten. Die Krystalle verlieren bei 100° 9,2 Proc., bei 150° im Ganzen 10 Proc. Wasser, halten also bei 100° noch 1 At. zurück. PASTEUR.

			PASTEUR.
$2C^{46}N^2H^{26}O^8$	788	75,99	
$C^8H^6O^{12}$	150	14,46	
10 HO	90	8,68	9,20
HO	9	0,87	0,80
$2C^{46}N^2H^{26}O^8,C^8H^6O^{12}+11Aq$	1037	100,00	

Löst man bei Darstellung dieses Salzes das Brucin in warmer wässriger Tartersäure, so werden beim Erkalten grosse klare Krystalle mit 16 At. Wasser erhalten, welche 15 At. bei 100°, das 16. bei 150° verlieren und sich bei letzterer Temperatur färben. PASTEUR.

			PASTEUR.
$2C^{46}N^2H^{26}O^8$	788	72,82	
$C^8H^6O^{12}$	150	13,86	
15 HO	135	12,48	12,70
HO	9	0,84	0,52
$2C^{46}N^2H^{26}O^8,C^8H^6O^{12}+16Aq$	1082	100,00	

Das bei 100° getrocknete Salz hält 62,99 Proc. C, 6,84 H. PASTEUR. (Rechn. = 63,25 C, 6,29 H).

b. *Einfach.* — Scheidet sich, wenn weingeistiges Brucin mit weingeistiger Tartersäure vermischt wird, sogleich und vollständig als körniges Krystallpulver aus. Auch das aus Wasser angeschossene Salz verliert bei 100 bis 150° kein Krystallwasser und färbt sich erst bei 200° schwach gelb. PASTEUR.

			PASTEUR.
54 C	324	59,55	59,83
2 N	28	5,14	
32 H	32	5,88	6,19
20 O	160	29,43	
$C^{46}N^2H^{26}O^8,C^8H^6O^{12}$	544	100,00	

B. *Antitartersaures Brucin.* — a. *Halb.* — Scheidet sich erst mehrere Stunden nach dem Zusammengiessen seiner Bestandtheile in derben atlasglänzenden Warzen aus, welche aus Weingeist von 95 Proc. und aus Wasser mit demselben Wassergehalt krystallisiren. Verwittert leichter als das rechtstartersaure Salz. Verliert bei 100° 27 At., bei 140° das letzte Atom Wasser. PASTEUR.

			Pasteur.
$2C^{46}N^2H^{26}O^8$	788	66,22	
$C^8H^6O^{12}$	150	12,61	
27 HO	243	20,42	20,66
HO	9	0,75	1,03
$2C^{46}N^2H^{26}O^8,C^8H^6O^{12}+28Aq$	1190	100,00	

b. *Einfach.* — Lockere seidenglänzende Schuppen und feine Nadeln, welche aus Weingeist von 95 Proc. oder aus Wasser mit demselben Wassergehalt anschiessen. Verwittert leicht, verliert bei 100° 9 At., bei 150° das 10. At. Wasser, entwickelt bei 190° Caramelgeruch und verkohlt ohne zu schmelzen. Pasteur (*N. Ann. Chim. Phys.* 38, 472).

			Pasteur.
$C^{46}N^2H^{26}O^8$	394	62,16	
$C^8H^6O^{12}$	150	23,66	
9 HO	81	12,77	13,30
HO	9	1,41	1,20
$C^{46}N^2H^{26}O^8,C^8H^6O^{12}+10Aq$	634	100,00	

Tartersaures Antimonoxyd-Brucin. — Wird wie das entsprechende Chinidinsalz (VII, 1724, 2) erhalten. — Kurze zerbrechliche Krystalle. Stenhouse (*Ann. Pharm.* 129, 26).

	Krystalle.		Stenhouse.
54 C	324	47,68	48,03
2 N	28	4,12	
31 H	31	4,56	4,64
22 O	176	25,90	
Sb	120,3	17,74	17,88
$C^{46}N^2H^{26}O^8,HO,SbO^3,C^8H^4O^{10}$	679,3	100,00	

Weingeistige *Pikrinsäure* fällt aus Brucinsalzen gelben oder grüngelben Niederschlag, der sich schwierig in Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure löst. Kemp. Wormley (*Répert. Chim. pure* 2, 430; *Chem. News.* 1860, 65). — *Gerbsäure*, *Gallustinctur* und *Galläpfelaufguss* erzeugen dichte schmutzig-weisse Niederschläge, nicht durch Salzsäure, v. Planta, aber durch Essigsäure verschwindend. Duflos. Wormley. Tartersäure verhindert die Fällung durch Gerbsäure, doch entsteht beim Neutralisiren mit Ammoniak ein im überschüssigen Ammoniak löslicher Niederschlag. Oppermann. — Gegen *Oelsäure* und *Olivenöl* verhält sich Brucin wie Chinin (VII, 1716). Attfield.

Pikrotoxin mit Brucin. — Kocht man 1 Th. Brucin mit 4 Th. Pikrotoxin und Wasser, so erstarrt das Filtrat zur Masse biegsamer mattweisser Krystalle, welche durch Umkrystallisiren unverändert erhalten werden. Wird durch den electrischen Strom, auch durch Alkalien zersetzt. Pelletier u. Couerbe (*Ann. Chim. Phys.* 54, 186).

Brucin löst sich sehr leicht in *Weingeist*, Pelletier u. Caventou, in 1,5 Th. Cap u. Garot, leicht in kaltem Weingeist von 20° B.

und in absolutem Weingeist. MERCK. — Löst sich nicht in *Aether*, PELLETIER u. CAVENTOU; in $1^3/_4$ Th. PETTENKOFER, 7 Th. *Chloroform* SCHLIMPERT; in 70 Th. Glycerin, CAP u. GAROT; schon in kaltem *Kreosot* und reichlich in warmem *Picamar*. REICHENBACH. — Löst sich sehr wenig in *flüchtigen* und gar nicht in *fetten Oelen*, PELLETIER u. CAVENTOU, nach M. PETTENKOFER in 56, nach CAP u. GAROT in 120 Th. fettem Oel.

Gepaarte und vom Brucin abgeleitete Verbindungen.

Brombrucin.

$$C^{46}N^2BrH^{25}O^8 = C^{46}N^2BrH^{23}O^8,H^2.$$

LAURENT. *N. Ann. Chim. Phys.* 24, 314; *Ann. Pharm.* 69, 15; *J. pr. Chem.* 46, 52; *Lieb. Kopp* 1847 u. 1848, 629.

Man giesst in wässriges schwefelsaures Brucin die Lösung von Brom in schwachem Weingeist, bis $^1/_4$ bis $^1/_3$ des Broms als Harz gefällt ist, versetzt die überstehende Flüssigkeit mit Ammoniak, löst den Niederschlag in sehr schwachem Weingeist und versetzt mit kochendem, etwas weingeisthaltigem, dann mit reinem Wasser bis zur Trübung. Beim Erkalten entstehen bräunlichweisse Nadeln, welche 17,5 Proc. Brom halten (Rechn. = 16,91 Proc. Br) und sich nicht mit Salpetersäure röthen.

Formebrucin.

$$C^{48}N^2H^{28}O^8 = C^{46}N^2(C^2H^3)H^{23}O^8,H^2.$$

STAHLSCHMIDT. *Pogg.* 108, 535; Ausz. *Chem. Centr.* 1860, 216; *Répert. Chim. pure* 2, 135; *Lieb. Kopp* 1859, 398.

Methylbrucin. — Nur in wässriger Lösung und in Verbindung mit Säuren zu erhalten.

Jodformafer verwandelt fein gepulvertes Brucin unter Freiwerden von Wärme völlig in Hydriod-Formebrucin, aus dessen wässriger Lösung das Jod nach den beim Formestrychnin angegebenen Weisen (VII, 1898) geschieden werden kann. Die hierbei erhaltene farblose, sehr bittere Lösung von *Formebrucinhydrat* färbt sich beim Stehen und stärker beim Erhitzen dunkelroth und lässt beim Abdampfen neben Vitriolöl braunen Syrup, der sich leicht in Wasser löst, mit Säuren Kohlensäure entwickelt, aber wegen bereits eingetretener Zersetzung des Formebrucins kaum noch krystallisirbare Salze liefert.

Wirkt als schwefelsaures Salz zu 10 Gran nicht giftig auf Kaninchen.

Schwefelsaures Formebrucin. — A. *Einfach.* — Durch Zerlegen von Hydriod-Formebrucin mit schwefelsaurem Silberoxyd und Verdunsten werden strahlige Krystalle erhalten, von bitterem Geschmack, leicht löslich in Wasser und Weingeist. Sie verlieren bei 130° 13,9 Proc. Wasser = 8 At. (Rechn. = 13,61 Proc.).

	Bei 130°.		Stahlschmidt.
$C^{48}N^{2}H^{28}O^{8},HO$	417	91,25	
SO^{3}	40	8,75	8,57
$C^{46}N^{2}H^{25}(C^{2}H^{3})O^{8},HO,SO^{3}$	457	100,00	

B. *Zweifach.* — Aus A und verdünnter Säure werden undeutliche Krystalle erhalten, etwas schwerer als A in Wasser und Weingeist löslich. — Verliert bei 130° 6,44 Proc. = 4 At. Wasser (Rechn. = 6,64 Proc.).

	Getrocknet.		Stahlschmidt.
$C^{48}N^{2}H^{28}O^{8},2HO$	426	84,19	
$2SO^{3}$	80	15,81	15,97
$C^{46}N^{2}H^{25}(C^{2}H^{3})O^{8},2(HO,SO^{3})$	506	100,00	

Hydriod-Formebrucin. — Löst sich leichter als das entsprechende Formestrychninsalz in heissem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in kleinen glänzenden Blättchen. Diese verlieren im Wasserbade 21,47 Proc. = 16 At. Wasser (Rechn. = 21,2 Proc. HO).

	Getrocknet.		Stahlschmidt.
$C^{48}N^{2}H^{28}O^{8},H$	409	76,30	
J	127	23,70	24,22
$C^{46}N^{2}H^{25}(C^{2}H^{3})O^{8},HJ$	536	100,00	

Hydrobrom-Formebrucin. — Aus dem salzsauren Salz scheidet wässriges Bromkalium nach einigem Stehen krystallischen Niederschlag, der aus heissem Wasser in glänzenden kleinen Säulen anschiesst. — Löst sich leicht in Wasser und Weingeist. — Verliert bei 130° 8,5 Proc. = 5 At. Wasser (Rechn. = 8,4 Proc. HO).

	Getrocknet.		Stahlschmidt.
$C^{48}N^{2}H^{28}O^{8},H$	409	83,64	
Br	80	16,46	15,74
$C^{46}N^{2}H^{25}(C^{2}H^{3})O^{8},HBr$	489	100,00	

Salzsaures Formebrucin. — Kleine glänzende Krystalle, leicht löslich in Wasser und Weingeist. — Verliert im Wasserbade 16,6 Proc. Wasser = 10 At. (Rechn. = 16,8 Proc.).

	Getrocknet.		Stahlschmidt.
$C^{48}N^{2}H^{28}O^{8},H$	409	92,01	
Cl	35,5	7,99	8,15
$C^{46}N^{2}H^{25}(C^{2}H^{3})O^{8},HCl$	444,5	100,00	

Aus salzsaurem Formebrucin fällt *Chlorquecksilber* weissen käsigen Niederschlag, der sich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löst.

Chlorplatin-salzsaures Formebrucin. — Gelber Niederschlag, der aus Wasser in schönen Nadeln anschiesst, leicht löslich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether. Hält bei 100° 16,35 Proc. Platin (Rechn. = 16,07 Proc.).

Chlorgold-salzsaures Formebrucin. — Orangegelber Niederschlag, aus der heissen wässrigen Lösung in Krystallen zu erhalten. Zerlegt sich bei längerem Kochen unter Ausscheidung von Gold. Löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und heissem Weingeist. — Hält nach dem Trocknen bei 100° 26,47 Proc. Gold (Rechn. = 26,34 Proc.).

Vinebrucin.

$$C^{50}N^2H^{30}O^8 = C^{46}N^2(C^4H^5)H^{23}O^8,H^2.$$

GUNNING. *J. pr. Chem.* 67, 46; *Lieb. Kopp* 1856, 546.

Aethylbrucin. — Nur in Verbindung mit Wasser und Säuren bekannt.

Das durch Vermischen von weingeistigem Brucin mit Jodvinafer entstehende Hydriod-Vinebrucin erzeugt beim Digeriren seiner Lösung mit Silberoxyd Jodsilber und *wässriges Vinebrucin* als stark alkalische Flüssigkeit, welche beim Verdunsten sich färbt und Kohlensäure anzieht, die Ammoniaksalze unter Freiwerden von Ammoniak, die Eisenoxyd-, Thonerde- und Zinkoxydsalze unter Fällung von Oxydhydraten zerlegt und im Ueberschuss angewandt, die letzteren beiden Oxyde wieder löst. Es röthet Salpetersäure wie Brucin.

Hydriod-Vinebrucin. — Krystallisirt aus weingeistigem und mit Jodvinafer vermischten Brucin nach einigem Stehen. Wird nicht durch Kalilauge zerlegt. — Löst sich ziemlich in heissem Weingeist. Das bei 100° getrocknete Salz verliert bei 140° 1,65 Proc. = 1 At. Wasser (Rechn. = 1,6 Proc.).

Bei 100°.			GUNNING. Mittel.
50 C	300	53,67	53,25
2 N	28	5,01	4,70
32 H	32	5,72	5,90
9 O	72	12,88	13,27
J	127	22,72	22,88
$C^{46}N^2(C^4H^5)H^{25}O^8$,HJ+HO	559	100,00	100,00

Chlorplatin-salzsaures Vinebrucin. — Goldgelber Niederschlag, aus kochendem Wasser in Krystallen zu erhalten.

			GUNNING.
$C^{50}N^2H^{30}O^8$,HCl,Cl^2	529,5	84,27	
Pt	98,7	15,73	15,20
$C^{46}N^2(C^4H^5)H^{25}O^8$,HCl, $PtCl^2$	628,2	100,00	

Verbindungen aus Brucin und Zweifach-Bromvine entstehend.

L. SCHAD. *Ann. Pharm.* 118, 207; *J. pr. Chem.* 84, 248; *Chem. Centr.* 1861, 908; *Répert. Chim. pure* 4, 46; *Lieb. Kopp* 1861, 542.

Gepulvertes Brucin wird durch Zweifach-Bromvine bei Mittelwärme wenig angegriffen, aber löst sich bei 100° rasch zur wasserhellen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zum Krystallbrei erstarrt.

Derselbe ist durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser von überschüssigem Bromvine zu befreien.

Die geruchlosen perlglänzenden Blättchen sind gewässertes *2-fach-Hydrobrom-Aethylenbromür* oder *Brucinbromäthylenammoniumbromür* von SCHAD. Sie lösen sich leicht in heissem Wasser, schwierig in absolutem Weingeist und nicht in Aether; die wässrige Lösung ist nicht fällbar durch Ammoniak oder Alkalien. — Sie verlieren bei 100° 8,56 Proc. = 6 At. Wasser (Rechn. = 8,49 Proc. HO).

	Getrocknet.		SCHAD. Mittel.
50 C	300	51,54	51,45
2 N	28	4,80	
30 H	30	5,15	5,27
8 O	64	10,99	
2 Br	160	27,52	25,82
$C^{46}N^2H^{24}(C^4H^4)O^8$,2HBr	582	100,00	

Die Krystalle scheiden in Berührung mit Silbersalzen die Hälfte ihres Broms, beim Erhitzen mit feuchtem Silberoxyd alles Brom als Bromsilber aus und bilden dabei 2 Reihen von Verbindungen, welche den in gleicher Weise erhaltenen des Strychnin's (VII, 1905) durchaus entsprechen.

A. *Bromhaltige Verbindung.* — Zerlegt man die Krystalle durch salpetersaures Silberoxyd und fällt das mit Salzsäure vom überschüssigen Silber befreite Filtrat mit Zweifach-Chlorplatin, so werden gelbe Flocken erhalten, welche bald krystallisch werden und 13,84 Proc. Platin halten. Sie sind also $C^{46}N^2H^{24}(C^4H^4Br)O^8$,HCl, $PtCl^2$ (Rechn. = 13,95 Proc. Pt).

B. *Bromfreies Aethylenbrucinhydrat* (*Brucinvinyl-Ammoniumoxydhydrat*, SCHAD) wird erhalten, wenn die warme wässrige Lösung obiger Krystalle mit frisch gefälltem Silberoxyd digerirt und das stark alkalische Filtrat, welches aus der Luft Kohlensäure aufnimmt, verdunstet wird. Es bleibt ein brauner zäher Firniss, welcher Säuren zu Salzen neutralisirt.

Schwefelsaures Salz. — *Zweifach.* — Grosse durchsichtige Krystalle, welche an der Luft verwittern und zerfallen; sie verlieren bei 100° 3,11 Proc. Wasser, bei 130° im Ganzen 9,35 Proc. (2 und 6 At. = 3,1 und 9,4 Proc. HO).

	Bei 100°.		SCHAD.
50 C	300	54,15	54,23
2 N	28	5,06	
34 H	34	6,14	6,40
14 O	112	21,21	
2 SO^3	80	14,44	14,44
$C^{46}N^2H^{24}(C^4H^4)O^8,2(HO,SO^3)+4Aq$	554	100,00	

Chlorplatin-salzsaures Salz. — Hell citrongelber Niederschlag, aus der salzsauren Lösung durch Chlorplatin zu fällen.

			Schad. Mittel.
50 C	300	47,90	47,91
2 N	28	4,47	
29 H	29	4,63	4,75
8 O	64	10,22	
Pt	98,7	15,76	15,68
3 Cl	106,5	17,02	
$C^{44}N^2H^{24}(C^4H^4)O^8,HCl,PtCl^2$	626,2	100,00	

Anhang zu Brucin.

1. Igasurin.

Desnoix. *N. J. Pharm.* 25, 202; *Pharm. Centr.* 1854, 654; *Pharm. Viertelj.* 4, 94; *Lieb. Kopp* 1854, 524.

Schützenberger. *Compt. rend.* 46, 1234; *Instit.* 1858, 217; *N. J. Pharm.* 35, 31; *Rép. Chim. pure* 1, 76; *J. pr. Chem.* 74, 510; *Chem. Centr.* 1858, 537; *Chem. Gaz.* 1858, 467; *Ann. Pharm.* 108, 348; Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 54, 65; *Lieb. Kopp* 1858, 374.

Findet sich in der *Nux vomica* und bleibt in Lösung, wenn Strychnin und Brucin aus dem kochendem Auszuge durch Kalk gefällt werden, worauf das Filtrat, wenn es nach einigem Einengen mehrere Tage der Ruhe überlassen wird, Igasurinkrystalle absetzt. Diese werden durch Auflösen in wässriger Salzsäure, Behandeln mit Thierkohle und Fällen mit Ammoniak entfärbt, durch Umkrystallisiren aus Weingeist, nochmaliges Lösen in wässriger Salzsäure und Fällen mit Ammoniak gereinigt. Erst durch Berührung mit der Mutterlauge wird der durch Ammoniak erzeugte Niederschlag, indem er Wasser aufnimmt, krystallisch.

Die etwa 10 Proc. Wasser haltenden Krystalle sind weisse seidenglänzende, federartig vereinigte Säulen von sehr bitterem Geschmack und giftiger Wirkung. Sie gleichen dem Brucin im Verhalten gegen Agentien und lenken die Ebene des polarisirten Lichtstrahls in derselben Richtung mit nahezu derselben Stärke ab; doch werden sie (abweichend vom Brucin) auch bei Gegenwart von Tartersäure durch 2-fach-kohlensaures Kali gefällt und lösen sich in 200 Th. kochendem Wasser, beim Erkalten sehr rasch auskrystallisirend, während das erst in 500 Th. kochendem Wasser lösliche Brucin nur langsam anschiesst. Desnoix.

Das Igasurin verhält sich gegen Oelsäure und Olivenöl wie Chinin (VII, 1716) Attfield.

Die nach obigem Verfahren bereiteten, oder doch beim Einengen der Strychninmutterlaugen gewonnenen Krystalle, welche sich als Brucin im Handel fanden, sind nach Schützenberger ein Gemenge von verschiedenen Basen, deren Er in einer Probe bis zu 5 fand.

A. *Erste Probe.* — Dieselbe bildete ein Gemenge von sehr langen und von kurzen Nadeln und zeigte sich in 5 Basen zerlegbar, sämmtlich sehr bitter, giftig, mit Salpetersäure sich wie Brucin

röthend, viel löslicher in Weingeist als in Aether und sämmtlich leicht krystallisirbare Salze bildend.

Als die Probe mit Wasser gekocht wurde, löste sich ein Theil, während der Rest zum halbflüssigen Harz schmolz und erst durch Kochen mit sehr viel Wasser in Lösung gebracht werden konnte. Aus dieser Lösung schied sich beim Erkalten alles Aufgenommene in sehr grossen Schuppen, welche aus langen perlglänzenden Nadeln gebildet waren und beim Umkrystallisiren ihre Form behielten = a-Igasurin. — Aus der beim ersten Kochen mit Wasser erhaltenen und siedend abgegossenen Lösung schieden sich beim Abkühlen nacheinander 3 Basen, nämlich b-Igasurin bei 85° in einzelnen Nadeln, c-Igasurin bei 45° und d-Igasurin langsam bei 30° in Schuppen; aus der keine Krystalle mehr absetzenden Mutterlauge fällte Zweifach-Chlorplatin e-Igasurin als Platinsalz.

a-Igasurin. $C^{44}N^2H^{26}O^8$. Verliert bei 130° 13,2 Proc. Wasser = 6 At. (Rechn. = 12,38 Proc. HO) und hält im Platindoppelsalz 16,6 Proc. Platin (Rechn. = 16,78 Proc. Pt). — Sehr wenig löslich in Wasser.

b-Igasurin. $C^{36}N^2H^{24}O^{14}$. Verliert bei 130° 12,7 Proc. Wasser = 6 At. (Rechn. = 12,44 Proc. HO). Hält im Platinsalz 16,79 Proc. Platin (Rechn. = 16,84 Proc. Pt). — Wenig löslich.

c-Igasurin. $C^{36}N^2H^{24}O^8$. Verliert bei 130° 14,06 Proc. Wasser = 6 At. (Rechn. = 13,98 Proc. HO). Hält im Platinsalz 18,2 Proc. Platin (Rechn. = 18,32 Proc. Pt). — Löslich.

d-Igasurin. $C^{34}N^2H^{32}O^{16}$. Verliert bei 130° 11,7 Proc. Wasser = 6 At. (Rechn. = 12,11 Proc. HO). — Löslich.

e-Igasurin. $C^{36}N^2H^{26}O^8$. Das Chlorplatindoppelsalz $C^{36}N^2H^{26}O^8,HCl,PtCl^2$ hält 39,7 Proc. C, 5,1 H, 18,52 Pt (Rechn. = 39,98 Proc. C, 4,81 H, 18,27 Pt). — Leicht löslich.

Analysen von Schützenberger.

Bei 130°.

	a.	b.	c.	d.
C	68,78	56,84	64,87	52,20
N	7,05	7,19	8,00	7,30
H	6,94	6,54	7,20	8,50
O	17,23	29,43	19,93	32,00
	100,00	100,00	100,00	100,00

Berechnungen.

a.		b.		c.		d.	
44 C	69,11	36 C	56,86	36 C	65,06	34 C	52,04
2 N	7,33	2 N	7,36	2 N	8,43	2 N	7,14
26 H	6,83	24 H	6,31	24 H	7,23	32 H	8,16
8 O	16,73	14 O	29,47	8 O	19,28	16 O	32,66
$C^{44}N^2H^{26}O^8$		$C^{36}N^2H^{24}O^{14}$		$C^{36}N^2H^{24}O^8$		$C^{34}N^2H^{32}O^{16}$	

B. *Zweite Probe.* — Dieselbe hielt nur eine Base, dem e-Igasurin in Bezug auf Löslichkeit nahestehend und wie dieses einzelne Nadeln bildend. Verliert bei 130° 14,4 Proc. Wasser = 6 oder 8 At. (Rechn. 12,61 und 16,14 Proc.). — Bildet mit salpetriger Säure Oxyigasurin.

		f-Igasurin.		Schützenberger. Bei 130°.
42	C	252	67,38	67,22
2	N	28	7,48	7,20
30	H	30	8,02	7,99
8	O	64	17,12	17,59
$C^{42}N^2H^{30}O^8$		374	100,00	100,00

C. *Dritte Probe.* — Als das schwefelsaure Salz derselben in kochendem Wasser gelöst und die 75° warme Lösung mit Ammoniak versetzt wurde, schied sich g-Igasurin als flüssiges Harz aus, nach dessen Entfernung h-Igasurin in Nadeln, dann i-Igasurin in seidenglänzenden Schuppen anschoss.

g-Igasurin. $C^{42}N^2H^{28}O^{12}$. Erstarrt rasch und wird aus Weingeist in lockeren Krystallen, auf Zusatz von Wasser, in dem es sich sehr wenig löst, in Schuppen erhalten. Verliert bei 130° 11,5 Proc. Wasser = 6 At. (Rechn. = 11,79 Proc.). Das Platindoppelsalz hält 15,9 bis 16,1 Proc. Platin (Rechn. = 16,17 Proc. Pt).

h-Igasurin. $C^{42}N^2H^{26}O^{12}$. Verliert bei 130° 7,5 Proc. Wasser (4 At. = 8,22 Proc.). Leichter löslich als g.

i-Igasurin. $C^{40}N^2H^{26}O^{14}$. Verliert bei 130° 14,56 Proc. Wasser = 8 At. (Rechn. = 15,04 Proc.). Das Platindoppelsalz hält 15,7 Proc. Platin (Rechn. = 16,12 Proc. Pt). — Löslich.

Nach Schützenberger bei 130.

	g.	Sch.		h.	Sch.		i.	Sch.
42 C	62,37	62,20	42 C	62,68	62,4	40 C	59,11	58,90
2 N	6,93	6,90	2 N	6,97		2 N	6,90	6,80
28 H	6,93	6,75	26 H	6,47	6,6	26 H	6,40	6,49
12 O	23,77	24,15	12 O	23,88		14 O	27,59	27,81
$C^{42}N^2H^{28}O^{12}$	100,00	100,00	$C^{42}N^2H^{26}O^{12}$	100,00		$C^{42}N^2H^{26}O^{14}$	100,00	100,00

Oxyigasurin.

Schützenberger. *N. Ann. Chim. Phys.* 54, 65.

Erhitzt man die wässrige Lösung von schwefelsaurem f-Igasurin mit salpetrigsaurem Kali zum Sieden, so wird unter Aufschäumen Oxyigasurin gebildet; etwas löslicher in Wasser als das angewandte Igasurin und in einzelnen durchscheinenden Nadeln erst nach 12 Stunden krystallisirend.

Die Nadeln schmelzen bei 100° in ihrem Krystallwasser, sie verlieren bei 130° 13,4 Proc. = 8 At. Wasser (Rechn. = 13,68 Proc.). — Das Platindoppelsalz hält 14,6 Proc. Platin (Rechn. = 14,95 Proc.).

		Bei 130°.		Schützenberger.
42	C	252	55,51	55,66
2	N	28	6,17	6,30
30	H	30	6,61	6,74
18	O	144	31,71	31,30
$C^{42}N^2H^{30}O^{18}$		454	100,00	100,00

2. Curarin.

$$C^{20}NH^{15} = C^{20}NH^{13},H^2.$$

Roulin u. Boussingault. *Ann. Chim. Phys.* 39, 24; Ausz. *J. Chim. méd.* 5, 71; *Berz. Jahresber.* 9, 220.
Pelletier u. Petroz. *Ann. Chim. Phys.* 40, 213; *N. Tr.* 19, 2, 107; *Br. Arch.* 30, 288.
A. Buchner. *N. Repert.* 10, 167; *N. Br. Arch.* 110, 19; *Lieb. Kopp* 1861, 767.
W. Preyer. *Krit. Zeitschr.* 8, 381; *N. J. Pharm.* (4) 2, 296; *Compt. rend.* 60, 1346.

Von Buchner sen. (*Toxikologie* 1827, 249), dann von Roulin u. Boussingault 1828 entdeckt, von Preyer rein dargestellt. — Findet sich im Pfeilgift der Indianer vom oberen Orinoko, welches als *Curare* oder *Urari* vorkommt und aus dem Saft von Strychnosarten gewonnen wird; doch sind nach Henkel (*N. Repert.* 10, 164) zu unterscheiden:

a. *Curare* von *Guiana*, in irdenen Gefässen vorkommend, aus *Rouhamon guianensis* und *Strychnos cogens* bereitet, das curarinhaltende Pfeilgift;

b. *Urari* von *Strychnos toxifera Schomburgk*, welches in Kalebassen vorkommt; aus demselben sei kein wirksamer Bestandtheil isolirt;

c. Strychninhaltiges ostindisches Pfeilgift, *Upas radja* oder *Tieuté*.

Nach A. Buchner ist eine Unterscheidung von a und b nicht zulässig und das Curare der Indianer vom oberen Orinoko wesentlich einerlei mit dem Urari vom Rio Yupura und Rio Negro sowohl wie mit dem *Wurali* von Surinam, für welche Ansicht Buchner Versuche von Pelikan und Trapp anführt. Derselben Ansicht scheint auch Milleroux (*Compt. rend.* 47, 973) zu sein. v. Martius bezeichnete ein von Ihm 1821 aus Nordbrasilien mitgebrachtes Pfeilgift in irdenen Kruken als Urari, dasselbe diente dann zu Buchner's und (als Curare zu) Henkel's Versuchen, auch zu denen Wittstein's (*Pharm. Viertelj.* 8, 402; *N. Br. Arch.* 100, 129), welcher Strychnin und Brucin darin zu finden glaubte. Letztere Angabe wird durch Wittstein's eigene Versuche widerlegt, auch zeigten Buchner und Henkel ihre Unrichtigkeit.

Die Rinde von *Strychnos toxifera* scheint nach Wittstein's Versuchen Curarin zu halten. — In den Früchten von *Paullinia curare* fand Preyer Curarin, also stamme Curare wohl von dieser Frucht.

Das *Curare* wird durch Ausziehen von Splint und Rinde einer Strychnosart mit kaltem Wasser und Abdampfen zugleich mit einem anderen sehr klebenden Pflanzensaft bereitet. Es ist ein fast schwarzes, hygroskopisches Extract, sehr bitter und meist in Wasser löslich, welches ausser Curarin noch Fett, braunes Harz, rothen Farbstoff, Gummi und Thon enthält. Boussingault u. Roulin. S. auch Pelletier u. Petroz. Wirkt eingenommen bei kleinen Mengen nicht giftig, in Wunden gebracht schnell tödtend. Humboldt (*Ann. Chim. Phys* 39, 30).

Darstellung des Curarins. Man kocht Curarepulver mit absolutem Weingeist und einigen Tropfen Sodalösung aus, destillirt von der Tinctur den Weingeist ab und übergiesst den Rückstand mit Wasser, wobei sich Harz ausscheidet. Die durch Filtriren erhaltene harzfreie Lösung wird mit Phosphormolybdänsäure ausgefällt, der Niederschlag durch Eintrocknen mit Barythydrat zerlegt und mit absolutem Weingeist erschöpft. Aus der Lösung fällt wasserfreier Aether weisse Flocken, welche an der Luft rasch zum braunen Oel zerfliessen, auch aus Wasser selten krystallisiren, aber durch Auflösen in Chloroform und Verdunsten in Krystallen erhalten werden. — Auch kann man die harzfreie Lösung mit Sublimat oder Chlorplatin ausfällen, den Niederschlag mit Hydrothion zerlegen und durch Wiederholung dieses Verfahrens salzsaures Curarin erhalten. Preyer.

Roulin u. Boussingault lösen das weingeistige Extract des Curare in Wasser, filtriren vom Harze ab, entfärben die Lösung mit Thierkohle, fällen sie durch Galläpfelaufguss, lösen den gelbweissen Niederschlag nach dem Auswaschen in kochendem oxalsäurehaltigen Wasser, kochen die Flüssigkeit mit Magnesia,

verdunsten das Filtrat, ziehen den Rückstand mit Weingeist aus und verdunsten. Es bleibt das Curarin als blassgelber Syrup, welcher neben Vitriolöl zur hornartigen Masse austrocknet, sehr bitter, Curcuma röthend und Lackmus bläuend. — BUCHNER jun. fällt den wässrigen Curareauszug mit Bleizucker, befreit das Filtrat mit Hydrothion vom Blei, verdunstet zum Syrup und schüttelt diesen mit Natronlauge und Chloroform. Durch Verdunsten des Chloroforms wird das Curarin als amorphe braune Masse erhalten.

Eigenschaften. Farblose vierseitige Säulen von schwach alkalischer Reaction, sehr hygroskopisch und sehr bitter. PREYER. Schmeckt bitter, doch weniger anhaltend als Strychnin. BUCHNER. Noch weit giftiger als Curare, lähmt die Extremitäten und tödtet ohne Krampf. BUCHNER. S. auch BERNARD (*N. J. Pharm.* (4) 2, 165).

Zersetzungen. Entwickelt beim *Erhitzen* ammoniakalische, widrig bittere Dämpfe und Horngeruch. — Färbt sich mit *Vitriolöl* schön blau, PREYER, carminroth. ROULIN u. BOUSSINGAULT. — Conc. *Salpetersäure* erzeugt purpurrothe, PREYER, blutrothe Farbe. ROULIN u. BOUSSINGAULT. — Mit Vitriolöl, dann mit *2-fach-chromsaurem Kali* zusammengebracht, färbt sich Curarin violett wie Strychnin, doch ist die Farbe und die durch Vitriolöl erzeugte beständiger. PREYER. Beim Curare oder unreinem Curarin erhielt HENKEL braune, in Kirschroth und Violett übergehende Färbung. Auch *Bleisuperoxyd* oder *rothes Blutlaugensalz* und Vitriolöl erzeugen die violette Farbe.

Verbindungen. Curarin zerfliesst an der Luft und löst sich nach allen Verhältnissen in *Wasser.* PREYER. ROULIN u. BOUSSINGAULT. — Bildet mit den *Säuren* neutrale, sehr leicht lösliche Salze, welche sich in der Wärme bräunen. Das salpetersaure, schwefelsaure, salzsaure und essigsaure Salz krystallisiren, das krystallische *Platindoppelsalz* wird auch aus salzsäurefreiem Curarin durch Chlorplatin gefällt und ist $C^{20}NH^{15},PtCl^{2}$. PREYER.

Curarin löst sich nach allen Verhältnissen in *Weingeist*, wenig in *Chloroform* und *Mylalkohol*, nicht in wasserfreiem *Aether*, *Schwefelkohlenstoff*, *Terpenthinöl* und *Benzol.* PREYER. In seiner wässrigen Lösung erzeugt Galläpfelaufguss in Weingeist löslichen Niederschlag. PELLETIER u. PETROZ.

3. Conessin oder Wrightin.

HAINES. *Verhandl. der medic.-physik. Gesellschaft von Bombay* 1858; *Schweiz. Pharm. Wochenschr.* 1865, 174.

STENHOUSE. *Pharm. Journ. Trans.* 1864, 5, 493; *Pharm. Viertelj.* 14, 301; *Schweiz. Pharm. Wochenschr.* 1865, 172.

Neriin. In dem Samen von *Wrightia antidysenterica*, einer ostindischen Apocynee, dem *Semen Indageer* der Droguisten, STENHOUSE; dessen Extract nach HUSEMANN narkotisch wirkt. In der Rinde derselben Pflanze, der Kudarinde der Bazare zu 1/10 Proc. HAINES.

Darstellung. 1. *Aus den Samen.* Man entfernt das im Samen enthaltene fette Oel durch Schwefelkohlenstoff, digerirt den Rückstand mit Weingeist, filtrirt, destillirt den Weingeist ab, zieht die rückständige Masse mit verdünnter Salzsäure aus und fällt das Filtrat mit Ammoniak. Die niederfallenden Flocken sind durch Waschen mit kaltem Wasser zu reinigen. STENHOUSE. — 2. *Aus der Rinde.* Man fällt den mit verdünnter Salzsäure bereiteten Auszug mit Ammoniak, zieht den Niederschlag mit Weingeist aus, verdunstet die Tinctur zum Syrup, welchen man dann mit Bleizucker und etwas Ammoniak zur Trockne verdampft und mit Aether auszieht. Beim Verdunsten des Aethers bleibt das Conessin als amorphes braungelbes Harz, welches bei 71° erweicht, unter 100° schmilzt. HAINES.

Eigenschaften. Weisses amorphes Pulver von sehr bitterem, STENHOUSE, auch scharfem und kratzenden Geschmack. HAINES. Hält 78,3 Proc. C, 11,2 H, das im Platindoppelsalz enthaltene Conessin 77,3 Proc. C, 11,8 H, 7,73 N, woraus HAINES die Formel $C^{25}NH^{22}O$ berechnet.

Zersetzt sich beim *Erhitzen*. — Bildet mit *Salpetersäure* Oxalsäure, keine Pikrinsäure. — Löst sich wenig in kochendem *Wasser*, leicht in verdünnten Säuren, amorphe Salze bildend. Die salzsaure Lösung wird durch *Chlorquecksilber*, *Chlorgold* und *Chlorplatin* flockig gefällt, STENHOUSE; die gelben amorphen Flocken des Platinsalzes halten 24,05 bis 25,06 Proc. Platin. HAINES. *Gerbsäure* fällt aus essigsaurem Conessin in Salzsäure lösliche Flocken. STENHOUSE.

Löst sich in *Weingeist*, *Aether* und *Chloroform*, HAINES; nach STENHOUSE wenig in kochendem Weingeist, kaum in Aether und *Schwefelkohlenstoff*.

4. Eserin.

JOBST u. HESSE. *Ann. Pharm.* 129, 115; *N. Repert.* 13, 80.
AM. VEE u. LEVEN. *N. J. Pharm.* (4) 1, 70; *Compt. rend.* 60, 1194; *N. Repert.* 14, 75.

Physostigmin. — In (den Cotyledonen, JOBST u. HESSE) der geschmacklosen, giftigen Calabarbohne von *Physostigma venenosum*. S. über diese HENKEL (*N. Jahrb. Pharm.* 21, 1); über Vergiftung durch Calabarbohnen und deren Erkennung EDWARDS (*N. Repert.* 14, 79; *Chem. Centr.* 1865, 647),

Darstellung. Man erschöpft die gepulverten Bohnen mit kaltem Weingeist von 95 Proc., destillirt, übergiesst das Extract mit conc. wässriger Weinsteinsäure, verdünnt mit Wasser, filtrirt, übersättigt mit 2-fach-kohlensaurem Kali, filtrirt wieder und schüttelt das Filtrat mit Aether, so lange derselbe noch Eserin aufnimmt. Der beim Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand wird neben Vitriolöl getrocknet und mit absolutem Aether ausgezogen, welcher beim Verdunsten das Eserin zurücklässt. Es ist durch Umkrystallisiren aus Weingeist und Aether, doch nicht völlig von rothem Farbstoff zu reinigen. VEE u. LEVEN. — 2. JOBST u. HESSE ziehen die geschälten Bohnen mit heissem Weingeist aus, lösen das weingeistige Extract in Wasser, säuern an und fällen mit Bleizucker. Nachdem der Niederschlag beseitigt, das Filtrat mit Hydrothion von Blei befreit und im Wasserbade eingeengt ist, wird das rückbleibende Extract mit absolutem Weingeist aufgenommen, wobei Gummi zurückbleibt, essigsaures Eserin in Lösung geht. Seine Lösung in kaltem Wasser mit Magnesia und Aether geschüttelt, giebt an letzteren das Eserin neben Fett und Farbstoff ab, zu deren Entfernung man die abgehobene Aetherschicht mit verdünnter Schwefelsäure schüttelt. Es bildet sich eine obere ätherische Fettschicht und eine untere wässrige von schwefelsaurem Eserin, welche man isolirt, mit Magnesia zerlegt und durch Schütteln mit Aether vom Eserin befreit. Beim Verdunsten des Aethers bleibt das Eserin als braungelbe amorphe Masse. JOBST u. HESSE.

Eigenschaften. Sehr dünne rhombische, mit stumpfen Winkeln abgestutzte Blättchen. VEE u. LEVEN. Schmeckt in wässriger Lösung schwach brennend, reagirt deutlich alkalisch. Wirkt äusserst giftig, der Tod erfolgt nach vorhergehender Lähmung der Muskeln und Bewegungslosigkeit. Seine wässrige Lösung ins Auge gebracht bewirkt Contraction der Pupille, noch eine Stunde nach dem Tode des Thieres hervorzurufen. JOBST u. HESSE. — Stickstoffhaltig. — Schmilzt auf Platinblech und entwickelt viel weisse Dämpfe.

Löst sich sehr wenig in *Wasser*, VEE u. LEVEN, leichter in *wässrigem Ammoniak, reinem* und *kohlensaurem Natron*. — Aus wässrigem Eserin fällt *Zweifach-Jodkalium* kermesfarbenen Niederschlag. JOBST u. HESSE.

Löst sich in *Säuren* und bildet lösliche, nach JOBST u. HESSE rothe amorphe Salze, deren Lösung durch Hydrothion entfärbt wird. Wässriges Eserin fällt aus salzsaurem Eisenoxyd Eisenoxydhydrat.

Aus salzsaurem Eserin fällt *Chlorquecksilber* rothweissen amorphen Niederschlag, leicht löslich in Salzsäure, nicht in wässrigem Sublimat; *Chlorplatin* blassgelben amorphen Niederschlag, in Salzsäure und kochendem Wasser löslich, durch überschüssiges heisses Chlorplatin zersetzbar; *Dreifach-Chlorgold* erzeugt bläuliche

Fällung und Ausscheidung von Gold; *Gerbsäure* amorphe rothweisse, in viel Salzsäure lösliche Flocken. Jobst u. Hesse.

Eserin löst sich leicht in *Weingeist*, *Aether*, *Chloroform*, *Benzol;* es wird durch *Thierkohle* aus der ätherischen Lösung gefällt.

5. *Oleandrin und Pseudocurarin.* — Aus *Nerium Oleander*, aus welcher Pflanze Landerer (*Repert.* 71, 247) Harze, Lucas (*N. Br. Arch.* 97, 149) ein in Säuren lösliches, durch Gerbsäure fällbares weisses Pulver darstellte. — Man fällt den wässrigen Auszug der Blätter mit Gerbsäure, wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser und entzieht ihm durch Behandeln mit wässriger Gerbsäure gerbsaures Pseudocurarin. Die Lösung wird mit Bleiglätte gekocht, filtrirt, zum Syrup verdunstet und mit Aether ausgezogen, welcher etwas Oleandrin aufnimmt, worauf der Rückstand an Weingeist das Pseudocurarin abgiebt. — Dem gerbsauren Oleandrin lässt sich anhängendes Blattgrün durch Aether entziehen. —

Pseudocurarin ist nicht flüchtig und nicht giftig, löslich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether. Es neutralisirt die Säuren zu amorphen Salzen und fällt Chlorquecksilber und Chlorplatin. — *Oleandrin* ist gelb, amorph, giftig und sehr bitter. Löst sich wenig in Wasser, aber in Weingeist und Aether; verbindet sich mit den Säuren und fällt Gold- und Platinlösung. Leukowsky (*N. J. Pharm.* 46, 397).

Stammkern $C^{46}H^{46}$; *Sauerstoffstickstoffkern* $C^{46}NH^{27}O^{18}$.

Narceïn.

$$C^{46}NH^{29}O^{18} = C^{46}NH^{27}O^{18},H^{2}.$$

Pelletier. *Ann. Chim. Phys.* 50, 252 und 262; *J. Pharm.* 18, 607 und 616; *Ann. Pharm.* 5, 163; *Schw.* 67, 311; Ausz. *Pogg.* 27, 659. — *J. Pharm.* 21, 573; *Ann. Pharm.* 16, 47; *N. Br. Arch.* 5, 158.
Couerbe. *Ann. Chim. Phys.* 59, 151; *Ann. Pharm.* 17, 171.
Winckler. *Repert.* 59, 1.
Anderson. *Edinb. Roy. Soc. Trans.* 20, 3, 347; *Chem. Soc. Qu. J.* 5, 257; *Ann. Pharm.* 86, 182; *J. pr. Chem.* 57, 358; *Lieb. Kopp* 1852, 537.
O. Hesse. *Ann. Pharm.* 129, 250; *N. Repert.* 13, 83.

1832 von Pelletier (*J. Pharm.* 18, 150; *Ann. Pharm.* 2, 274) entdeckt.

Vorkommen. Im Opium. — Auch in den reifen Kapseln des blausamigen Mohns. Winckler. — Aus 40 Pfd. Opium erhielt Couerbe 6 Drachmen Narceïn.

Darstellung. Wird bei Verarbeitung von Opium nach VII, 1330 erhalten und zwar findet es sich in dem durch Ammoniak vom meisten Morphin befreiten Filtrat, aus welchem es nach Entfernung der Mekonsäure und des überschüssigen Baryts krystallisirt. — Hat man das Filtrat mit Salzsäure neutralisirt und zum Krystallbrei verdunstet, so schiesst ein Theil des Narceïns an, ein anderer bleibt in der Mutterlauge. Indem man die Krystalle zu $^{9}/_{10}$ in Wasser löst, bleibt vorzugsweise Narceïn zurück, durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser zu reinigen. Auch aus dem Filtrat wird noch davon erhalten. Pelletier.

Vergl. Anderson's Weise VII, 1331. Es ist noch durch Umkrystallisiren aus viel kochendem Wasser, Auflösen in Weingeist, Kochen mit Thierkohle und Wiederlösen in Wasser zu reinigen.

Löst man morphinhaltiges Narceïn in sehr schwacher fast kochender Kalilauge und fügt zum Filtrat Essigsäure bis zur schwach

sauren Reaction, so krystallisirt Narceïn, während Morphin als essigsaures Salz in Lösung bleibt. Pelletier. Narceïn und Opianyl sind, wo sie sich gemengt finden, durch Aether, welcher nur letzteres löst, zu trennen.

Aus den reifen Kapseln des blausamigen Mohns. Das mit kochendem Weingeist von 80 Proc. bereitete Extract lässt beim Auflösen in kochendem Wasser hellbraune Flocken von unreinem Narceïn zurück, von denen durch Abdampfen des Filtrats und Wiederverdünnen mit kaltem Wasser noch mehr erhalten werden, sowie auch das nochmals zum Extract verdunstete Filtrat beim Stehen noch davon absetzt. Die Absätze werden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist mit Hülfe von Thierkohle gereinigt. Winckler.

Eigenschaften. Narceïn wird in wasserhaltigen Krystallen erhalten, die bei 100° ihr Wasser nur schwierig abgeben. Anderson. Weisse seidenglänzende Nadeln, büschelförmig vereinigt und von filzigem Ansehen [oder lange 4-seitige grade rhombische Säulen, Pelletier (*Ann. Chim. Phys.* 53, 431)]. Geruchlos. Schmeckt anfangs schwach bitter, dann eigenthümlich styptisch. Winckler. Schmilzt bei 145°2 Hesse, 92° Pelletier, gesteht beim Erkalten zur durchscheinenden amorphen Masse. — Molekularrotation links, $[\alpha]r = 66{,}7°$. Bouchardat u. Boudet (*N. J. Pharm.* 23, 292).

Bei 110°.				Pelletier.	Couerbe.	Anderson.	Hesse.
46	C	276	59,63	54,02	56,21	59,34	59,29
	N	14	3,02	4,33	4,76	3,20	
29	H	29	6,28	6,52	6,64	6,42	6,49
18	O	144	31,09	35,03	32,39	31,04	
$C^{46}NH^{29}O^{18}$		463	100,00	100,00	100,00	100,00	

Die Analysen in Mittelzahlen. Pelletier und Couerbe, die nicht angeben, ob sie ihr Narceïn trockneten, könnten gewässertes analysirt haben. Kr. — Ein aus Robiquet, Pelletier u. Caventou's Fabrik bezogenes Narceïn gab Anderson 62,70 Proc. C, 4,22 N und 6,53 H, der Formel $C^{32}NH^{19}O^{10}$ entsprechend.

Zersetzungen. 1. Schmilzt bei vorsichtigem *Erhitzen* zur gelben undurchsichtigen blasigen Flüssigkeit von Oeldicke, die bei stärkerem Erhitzen Häringsgeruch ausstösst, sich bräunt, mit hellrother russender Flamme verbrennt und verbrennliche Kohle lässt. Winckler. Wird bei 100° gelb, liefert bei der trocknen Destillation wenig gefärbtes saures Wasser, braunen Theer von balsamischem Geruch und weisse saure Nadeln, die sich in Wasser und Weingeist lösen und Eisenoxydsalze blauschwarz färben, wohl Gallussäure. Pelletier. Bis zum Braunwerden erhitztes Narceïn giebt an Wasser die Eisenoxydsalze bläuende Substanz ab. Hesse. — 2. Kalte conc. *Salpetersäure* löst Narceïn mit gelber Farbe, beim Erhitzen entweichen rothe Dämpfe, die eingedickte Flüssigkeit ist bitter und setzt Kleesäurekrystalle ab. Pelletier. Anderson. Dabei werden Cotarnin und Opianyl (die Producte, welche Narcotin bei ähnlicher Behandlung liefert) nicht erhalten. Anderson. Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. färbt Narceïn aus Mohnkapseln nicht, Narceïn aus Opium blassgelbroth, beide lösen sich sogleich zur klaren hellgrüngelben Flüssigkeit. Winckler. Kali entwickelt aus der salpetersauren Lösung eine flüchtige Base. Anderson. — 3. *Vitriolöl*

färbt Narceïn dunkelrothbraun, WINCKLER, es bildet eine dunkelrothe Lösung, die beim Erwärmen grün wird. ANDERSON. HESSE's Narceïn wird durch warmes Vitriolöl schwarz, in dünnen Schichten violett gefärbt. — Salpetersäurehaltiges Vitriolöl färbt Narceïn sogleich braunroth, bei Spuren Salpetersäure chokoladefarben. COUERBE. Die Lösung in Vitriolöl wird durch übermangansaures Kali röthlichgelb. GUY (*Anal. Zeitschr.* 1, 93).

Verbindungen. — Mit *Wasser.* — *Gewässertes Narceïn?* vergl. oben. — Narceïn löst sich in 1285 Th. Wasser von 13°, HESSE, in 375 Th. Wasser von 14°, 230 Th. kochendem, PELLETIER, ohne vorher zum Oel zu schmelzen. WINCKLER. Es löst sich leicht in kochendem Wasser, welche Lösung beim Erkalten zum Brei seidenglänzender Nadeln erstarrt. ANDERSON.

Löst sich in wässrigem *Ammoniak, Kali, Natron* leichter als in Wasser, viel conc. Kalilauge fällt es aus der Lösung als später erstarrendes Oel. ANDERSON. Kalilauge von 1,23 spec. Gew. färbt wässriges Narceïn rosenroth, nach 24 Stunden rothbraun. WINCKLER.

Jod färbt Narceïn graublau und braunviolett. WINCKLER. Die schwarzblaue Verbindung löst sich beim Kochen mit Wasser ohne Färbung, lässt Jod entweichen und setzt beim Erkalten je nach der Dauer des Kochens blaues jodhaltendes, rosenrothes jodarmes oder weisses jodfreies Narceïn ab. PELLETIER.

Narceïn löst sich in *Säuren* zu krystallisirbaren Salzen. PELLETIER. ANDERSON. Die Lösung in Pflanzensäuren oder verdünnten Mineralsäuren und, wenn das Narceïn rein ist, auch die in conc. Salzsäure erfolgt ohne Färbung. WINCKLER. ANDERSON. PELLETIER's Narceïn färbt sich mit rauchender Salzsäure, die mit 1/5 Wasser verdünnt ist, augenblicklich lasurblau, bei genug Wasser löst sich die blaue Verbindung ohne alle Färbung und wird nur vorübergehend dabei violettroth. Beim Verdunsten der farblosen Lösung bleibt eine violettrothe Kruste, die endlich blau wird, wenn nicht das Narceïn durch zu viel Säure zersetzt wurde. Entzieht man der farblosen Lösung das Wasser durch Auftropfen auf Chlorcalcium, so wird sie rosenroth, violett und blau; ebenso wirken andere wasseranziehende Substanzen, doch ist eine gewisse Wassermenge nöthig, da Narceïn sich mit trocknem Salzsäuregas nur orange und erst bei Zusatz von etwas Wasser blau färbt. Aus den durch mehr Wasser farblos gewordenen blauen Lösungen fällen Alkalien unverändertes Narceïn. Der Salzsäure ähnlich wirken Vitriolöl, das mit 4—5 Th., Salpetersäure die mit 2 Th. Wasser verdünnt ist und Kieselflusssäure. PELLETIER. WINCKLER's Narceïn aus Mohnkapseln zeigte die blaue Färbung nicht, solches aus Opium zeigte sie, aber nach 2-maligem Umkrystallisiren aus Weingeist mit Hülfe von Thierkohle nur schwach. — Gesättigtes wässriges Narceïn wird durch Vitriolöl, Jodsäure, Salpetersäure, Kleesäure und Bleiessig nicht verändert; Jodkalium, Brechweinstein und salpetersaures Silberoxyd scheiden nach 24 Stunden Nadeln von Narceïn aus. WINCKLER. Salzsaures Eisenoxyd bläut Narceïn nicht, PELLETIER, aber macht aus wässrigem Narceïn nach 24 Stunden salzsaures Narceïn anschiessen. WINCKLER.

Schwefelsaures Narceïn. — Krystallisirt aus der leicht erfolgenden Lösung von Narceïn in heisser verdünnter Schwefelsäure beim Erkalten in kleinen Säulen. HESSE. Seidenartige Nadelbüschel, dem Narceïn gleichend. ANDERSON. Das feste Salz röthet Lackmus anfangs nicht, aber bei längerer Berührung mit Wasser; auch

wird es durch kochendes Wasser theilweis in Narceïn und Schwefelsäure zerlegt. HESSE.

Salzsaures Narceïn. — Wird beim Stehen der Lösung von Narceïn in Salzsäure von 1,13 spec. Gew. in weissen mattglänzenden durchscheinenden rhomboëdrischen Säulen erhalten, die nach Entfernung der freien Säure Lackmus nicht röthen, aber merklich sauer, hintennach schwach bitter und styptisch schmecken. Sie werden bei gelinder Wärme undurchsichtig und verlieren bei 100° ihr Krystallwasser. Sie lösen sich kaum in kaltem, reichlicher in heissem Wasser und Weingeist von 80 Proc. WINCKLER. ANDERSON erhielt kurze dicke unregelmässige Säulen von deutlich saurer Reaction, leicht löslich in Wasser und Weingeist.

Getrocknet.			ANDERSON.	Krystallisirt.			WINCKLER.
46 C	276	55,25	55,31	$C^{46}NH^{29}O^{18}$	463	85,03	85,75
N	14	2,80		HCl	36,5	6,70	5,92
30 H	30	6,00	6,41				
18 O	144	28,85		5 HO	45	8,27	8,33
Cl	35,5	7,10	7,04				
$C^{46}NH^{29}O^{18}$,HCl	499,5	100,00		$C^{46}NH^{29}O^{18}$,HCl+5Aq	544,5	100,00	100,00

Salpetersaures Narceïn. — Aus dem salzsauren Salz und Silbersalpeter. Weisse matt seidenglänzende feine Säulen, durch Waschen mit kaltem Wasser vom anhängenden Silbersalz zu befreien. Löst sich weniger in Wasser als Narceïn. WINCKLER. Scheidet sich aus der Lösung in heissem Wasser in strahlenförmigen Gruppen. ANDERSON.

Chlorquecksilber-salzsaures Narceïn. — Chlorquecksilber trübt salzsaures Narceïn milchig und scheidet bei grösserer Concentration oder beim Stehen Oeltropfen aus, welche später krystallisch werden. — Weisse concentrisch vereinigte kurze Säulen, welche sich etwas in kochendem Wasser und in Salzsäure lösen und sich nicht mit kaltem Vitriolöl färben.

Chlorgold-salzsaures Narceïn. — Gelber Niederschlag, welcher sich in kochendem Wasser löst und beim Erkalten als Oel scheidet. Zerlegt sich bei längerem Kochen unter Ausscheidung von Gold. HESSE.

Chlorplatin-salzsaures Narceïn. — Wird als Krystallpulver oder in kleinen Säulen, bei grösserer Concentration als amorpher, später krystallisch werdender Niederschlag erhalten. HESSE. ANDERSON. Verliert bei 110° 2,73 Proc. Wasser = 2 At. (Rechn. = 2,61 Proc. HO). HESSE.

Bei 100°.			ANDERSON. Mittel.	HESSE. Mittel.
46 C	276	41,24	41,05	
N	14	2,09		
30 H	30	4,48	4,60	
18 O	144	21,51		
3 Cl	106,5	15,94		
Pt	98,7	14,74	14,58	14,52
$C^{46}NH^{29}O^{18}$,HCl+PtCl²	669,2	100,00		

Narceïn löst sich in 800 Th. verdünnter *Essigsäure* von 13° Temp., leicht in heisser, beim Erkalten krystallisirend. Hesse. — Aus wässrigem Narceïn scheidet *Pikrinsäure* gelbes, in kochendem Wasser lösliches Oel. Hesse. *Gerbsäure* fällt wässriges Narceïn, Winckler, *Pikrotoxin* vermehrt seine Löslichkeit in Wasser. Pelletier u. Caventou (*Ann. Chim. Phys.* 54, 186).

Löst sich bei 13° in 945 Th. *Weingeist* von 80 Proc., Hesse, leicht in kochendem Weingeist, nicht in *Aether*.

Anhang zu den Verbindungen mit 46 At. Kohlenstoff.

1. Colchicin.

$C^{34}NH^{19}O^{10}$.

Geiger u. Hesse. *Ann. Pharm.* 7, 274; *Geiger's Handbuch* 4. *Aufl.* 1, 1011.
A. Aschhoff, G. Bley. *N. Br. Arch.* 89, 1; *Pharm. Viertelj.* 6, 377.
L. Oberlin. *Compt. rend.* 43, 1199; *N. J. Pharm.* 31, 248; *J. pr. Chem.* 71, 112; *N. Br. Arch.* 96, 192; *N. Repert.* 6, 301; *Pharm. Viertelj.* 6, 555; Ausführl. *N. Ann. Chim. Phys.* 50, 108; *Lieb. Kopp* 1856, 548.
Walz. *N. Jahrb. Pharm.* 16, 1.
Ludwig u. Pfeiffer. *N. Br. Arch.* 111, 3; *Lieb. Kopp* 1862, 383.
M. Hübler. *N. Br. Arch.* 121, 193; *Chem. Centr.* 1865, 536.

Von Pelletier u. Caventou mit Veratrin verwechselt, von Geiger u. Hesse 1833 entdeckt, am genauesten von Hübler untersucht. Ist nach den übereinstimmenden neueren Untersuchungen kein Alkaloïd, sondern ein indifferenter, stickstoffhaltiger Pflanzenstoff.

Vorkommen. In allen Theilen [auch in den Blüthen, Reithner (*Pharm. Viertelj.* 4, 481)] von *Colchicum autumnale*, auch wohl in den übrigen Colchicumarten. Geiger u. Hesse. — Sem. Colchici hält nach J. Müller (*N. Br. Arch.* 81, 298) Colchicin und eine Base, welche sich mit Vitriolöl purpurroth färbt. Hier scheint Colchiceïn vorgelegen zu haben. Kr.

Darstellung. Aus dem Samen. Ein Zerkleinern derselben ist unnöthig. Hübler. Man erschöpft die Samen mit heissem Weingeist von 90 Proc., verdunstet die Tincturen zum Syrup und verdünnt wieder mit 20 Maass heissen Wassers, wo sich nach dem Erkalten und Stehen fettes Oel abscheidet. Nachdem dieses beseitigt, fällt man mit Bleiessig, entfernt den Niederschlag, dann auch das überschüssige Blei durch phosphorsaures Natron und fällt das Colchicin mit zuvor gereinigter Gerbsäure, wobei man die zuerst und die zuletzt niederfallenden Antheile des gerbsauren Colchicins als weniger rein absondert und wie die mittleren für sich verarbeitet. Man wäscht den Niederschlag, indem man ihn zunächst presst, in Wasser vertheilt, sammelt, abtropfen lässt u. s. f.; reibt ihn mit Bleiglätte zusammen, bringt zur Trockne und kocht, wenn salzsaures Eisenoxyd in einer probeweise bereiteten weingeistigen Lösung keine Gerbsäure mehr anzeigt, mit Weingeist aus. Das nach dem Abdestilliren des Weingeists und Eintrocknen des Rückstandes im Wasserbade, dann im Vacuum neben Vitriolöl bleibende Colchicin ist durch wiederholte gebrochene Fällung mit Gerbsäure zu reinigen. Hübler. Die mit Gerbsäure gefällten Flüssigkeiten halten noch Colchicin, zu

dessen Gewinnung man die überschüssige Gerbsäure mit Bleizucker ausfällt, dann auch das Blei durch Hydrothion beseitigt. Thierkohle nimmt aus dem Filtrat beim Schütteln das Colchicin auf und giebt es an kochenden Weingeist wieder ab. — Die zur Fällung dienende Gerbsäure ist, falls sie wie die käufliche braunen Farbstoff hält, folgendermaassen zu reinigen. Man bringt die filtrirte wässrige Lösung mit Bleiglätte zur Trockne, kocht das gerbsaure Bleioxyd nacheinander und wiederholt mit Weingeist und Wasser aus, zertheilt es in Wasser und zerlegt es mit Hydrothion. Hübler. — Aehnlich wie Hübler verfahren auch Ludwig u. Pfeiffer.

2. Man zieht die zerstossenen Samen mit schwefelsäurehaltigem warmen Weingeist aus, schüttelt die Tinctur mit Kalk, neutralisirt das Filtrat mit Schwefelsäure und destillirt den Weingeist ab. Die rückständige conc. wässrige Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Kali gefällt, worauf man den Niederschlag presst, trocknet und mit absolutem Weingeist auszieht. Man entfärbt die Tincturen mit Thierkohle, verdunstet und reinigt durch Auflösen in Weingeist mit Hülfe von Thierkohle; oder man löst in verdünnter Schwefelsäure, zerlegt die Lösung mit überschüssigem Aetzkalk, zieht das Colchicin mit Aether aus, destillirt, nimmt den Rückstand mit Weingeist auf und lässt unter Zusatz von etwas Wasser krystallisiren. Geiger u. Hesse. Sind die Krystalle Colchicin oder Colchiceïn? Kr.

A. Aschhoff erschöpft die Wurzeln mit kaltem Wasser, fällt den Auszug mit Bleiessig, neutralisirt mit nicht überschüssigem kohlensauren Natron, fällt mit Gerbsäure, wäscht, presst, löst den Niederschlag in 8 Th. Weingeist, digerirt mit überschüssigem frisch gefällten Eisenoxydhydrat, filtrirt nach erfolgter Zersetzung, verdunstet das Filtrat und reinigt den Rückstand durch Lösen in Aetherweingeist.

Eigenschaften. Amorphe spröde rissige Masse, welche beim Zerreiben harzartig zusammenballt. Riecht schwach gewürzhaft, heuartig, schmeckt stark und anhaltend bitter (nicht scharf, Bley). Giftig, 0,05 Gr. tödten einen Hund, 0,10 Gr. wirkten auf ein Kaninchen nicht tödtlich; also vielleicht nur für Fleischfresser ein Gift. Seidel. S. auch Schroff (*N. Repert.* 5, 437; *Lieb. Kopp* 1856, 560), Casper (*N. Br. Arch.* 81, 1; *Pharm. Centr.* 1855, 139). — Neutral. Erweicht bei 130° und schmilzt bei 140° ohne Gewichtsverlust zur durchsichtigen braunen, beim Erkalten glasig spröden Masse. Hübler. Auch A. Aschhoff, G. Bley, Ludwig u. Pfeiffer erhielten Colchicin als amorphe, neutrale Masse, dagegen krystallisirt das von Walz und das von Geiger u. Hesse aus wässrigem Weingeist in farblosen Nadeln und Säulen, aus stärkerem Weingeist oder aus Aether wird es als Firniss erhalten. Geruchlos, erregt nicht in der Weise des Veratrins Niesen, schmeckt sehr bitter, dann anhaltend kratzend scharf, nicht brennend, bewirkt Erbrechen, Purgiren und tödtet zu 1/10 Gran eine junge Katze in 12 Stunden. Reagirt schwach alkalisch; Geiger u. Hesse. Diese Angaben passen zu wenig auf Colchiceïn, als dass man G. u. H.'s Krystalle für dieses halten könnte. Kr.

	Bei 104°.		Hübler. Mittel (4).
34 C	204	64,35	64,50
N	14	4,42	4,45
19 H	19	5,99	6,10
10 O	80	25,24	24,95
$C^{34}NH^{19}O^{10}$	317	100,00	100,00

Verlor beim Trocknen 4 bis 6 Proc. hygroskopisches Wasser. Hübler.

Zersetzungen. 1. *Verbrennt* auf Platinblech unter Aufblähen mit russender Flamme und lässt voluminöse Kohle. HÜBLER. — 2. *Chlorwasser* erzeugt in wässrigem Colchicin wenig gelben Niederschlag, in Ammoniak mit orangegelber Farbe löslich. ASCHHOFF. — 3. Wird durch verdünnte *Schwefelsäure* oder *Salzsäure* in Colchiceïn verwandelt. OBERLIN. HÜBLER. S. unten.

4. *Conc. Salpetersäure* färbt Colchicin dunkelviolett oder blau, welche Farbe in Olivengrün und Gelb übergeht. GEIGER u. HESSE. Von salpetriger Säure freie Salpetersäure färbt gelb, braunroth ins Violette, dann braungrün, endlich braunroth; rauchende Salpetersäure färbt dunkelviolett bis indigblau, später gelb werdend. ASCHHOFF. — 5. *Vitriolöl*, welches man vorsichtig zu Colchicin fliessen lässt, färbt sich dunkelgrün, dann in dem Maasse, wie sich das Colchicin auflöst, rasch gelb; in der gelben Flüssigkeit erzeugt mit dem Glasstabe eingebrachte Salpetersäure dunkelblaue Zone, deren Farbe in Violett, Braun und Gelb übergeht. Uebersättigen mit Ammoniak färbt die Lösung dunkelzwiebelroth, welche Farbe durch Säuren gelb, durch Alkalien wieder hervorgerufen wird und beständig ist. HÜBLER. Das Colchicin von GEIGER u. HESSE wird durch Vitriolöl gelbbraun gefärbt. Die salpetersaure Lösung des Colchicins wird durch Vitriolöl blauviolett, dann braungelb, endlich gelb gefärbt; chromsaures Kali färbt die schwefelsaure Lösung grün. ASCHHOFF.

6. Heisse *Kalilauge* erzeugt aus Colchicin braunes Harz. ASCHHOFF. — Mit *Barytwasser* im zugeschmolzenen Rohr einen Tag auf 100° erhitzt, wird es in Colchiceïn-Baryt verwandelt. HÜBLER. — 7. Der durch *Kupfervitriol* in Colchicinlösungen erzeugte Niederschlag löst sich in Kalilauge, welche Lösung sich beim Kochen grünlich färbt, ohne Kupferoxydul auszuscheiden. LUDWIG u. PFEIFFER.

Verbindungen. Zerfliesst langsam in *Wasser* und löst sich darin nach jedem Verhältniss. HÜBLER. Das Colchicin von GEIGER u. HESSE löst sich ziemlich in Wasser. *Jodtinctur* verdickt wässriges Colchicin mit Kermesfarbe. Wässrige *Mineralsäuren*, insbesondere Salzsäure, welche man zu wässrigem Colchicin fügt, färben intensiv gelb und zersetzen es bei längerem Stehen, aber vereinigen sich nicht damit. HÜBLER. ASCHHOFF. Das von GEIGER u. HESSE neutralisirt Säuren vollständig und bildet luftbeständige, zum Theil krystallisirbare, sehr bittere und kratzende Salze, welche sich leicht in Wasser und Weingeist lösen; Alkalien fällen ihre concentrirten, nicht die verdünnten Lösungen.

Wässrige *Alkalien* färben Colchicinlösungen intensiv gelb. HÜBLER. Wässriges Colchicin wird durch kohlensaures Kali gefällt. HÜBSCHMANN (*N. Br. Arch.* 95, 332). Ein gleiches Maass Kalilauge, nicht einige Tropfen erzeugt gelbweisse Fällung. ASCHHOFF. ASCHHOFF und BLEY glauben Verbindungen von Colchicin mit Baryt, Kalk und Magnesia dargestellt zu haben.

Wässriges Colchicin wird nicht gefällt durch *Bleizucker, Bleiessig, Kupfervitriol* (gegen LUDWIG u. PFEIFFER) und *salzsaures Eisenoxyd*. HÜBLER. Es wird durch *Phosphormolybdänsäure* orangegelb gefällt. SONNENSCHEIN. Seine conc. Lösung fällt aus *Chlorquecksilber* weissen käsigen Niederschlag, in überschüssigem Chlorqueck-

silber und in Weingeist löslich. LUDWIG u. PFEIFFER. HÜBLER. Erzeugt mit *Dreifach-Chlorgold* weissgelben Niederschlag, in Wasser, Weingeist und überschüssigem Chlorgold löslich. *Chlorplatin* fällt wässriges Colchicin nicht, HÜBLER, BLEY, oder erzeugt nur in conc. Lösungen in Weingeist und Chlorplatin löslichen Niederschlag. LUDWIG u. PFEIFFER. Es fällt nach GEIGER u. HESSE wässriges Colchicin gelb, Colchicinsalze nicht. S. über die Reactionen des wässrigen Colchicins auch WALZ (a. a. O.).

Gerbsaures Colchicin. — Wässrige Gerbsäure fällt aus wässrigem Colchicin auch bei grosser Verdünnung käsige Flocken. — Weisses amorphes Pulver, über 140° ohne Zersetzung schmelzbar. Hygroskopisch, geruchlos, weniger bitter als Colchicin. — Löst sich etwas in kaltem, mehr in kochendem, weniger reichlich in salzhaltigem Wasser. Löst sich leicht in Weingeist, nicht in Aether. HÜBLER. Löst sich in wässrigem kohlensauren Kali, auch in Essigsäure. ASCHHOFF.

	Bei 104°.		HÜBLER.
210 C	1260	57,61	57,9 bis 58,3
3 N	42	1,92	1,98
101 H	101	4,62	4,8 bis 4,9
98 O	784	35,85	
$3C^{34}NH^{19}O^{10},C^{54}H^{22}O^{34}$	2187	100,00	

HÜBLER nimmt 2 At. Wasser weniger an.

Colchicin löst sich leicht in *Weingeist*; es löst sich nach HÜBLER nicht, nach GEIGER u. HESSE auch in *Aether*. HÜBSCHMANN (*N. Jahrb. Pharm.* 16, 1) fand es in 18 Th. Aether von 0,74 spec. Gew., weniger löslich in absolutem Aether. Aus seinen Lösungen scheiden sich zunächst Flocken, welche nach Tagen als Krystalle zu Boden sinken, sich aber später, falls sie nicht herausgenommen werden, wieder lösen. WALZ.

2. Colchiceïn.

$$C^{34}NH^{19}O^{10} = C^{34}NH^{19}O^{6},O^{4}.$$

OBERLIN. *N. Ann. Chim. Phys.* 50, 108.
LUDWIG u. PFEIFFER. *N. Br. Arch.* 111, 3.
HÜBLER. *N. Br. Arch.* 121, 193.

Von OBERLIN entdeckt, besonders von HÜBLER untersucht. — Findet sich nach OBERLIN im *Colchicum autumnale*, doch zeigen seine eigenen Versuche, dass bei denselben sich das Colchicin in Colchiceïn verwandeln musste.

Bildung und Darstellung. Versetzt man nach GEIGER u. HESSE bereitetes wässriges Colchicin mit Schwefelsäure, so färbt es sich gelb und scheidet nach einigem Erhitzen auf Zusatz von Wasser Colchiceïn als gelbweissen Niederschlag aus, welcher aus Weingeist oder Aether in Krystallen erhalten wird. Auch wenn man die mit Salzsäure versetzte Lösung mehrere Wochen in der Kälte stehen lässt, krystallisirt Colchiceïn, weniger gefärbt und leichter zu reinigen als das durch Schwefelsäure erzeugte. OBERLIN. — HÜBLER löst 5 Th. Colchicin in 100 Th. Wasser und versetzt mit 5 Th. Vitriolöl, welches Er vorher mit Wasser verdünnte. Die Flüssigkeit färbt sich gelb, entwickelt stechenden Geruch und trübt sich beim Erhitzen durch Absatz von Harztropfen; die hiervon abge-

gossene und etwas eingeengte Lösung erstarrt beim Erkalten zum grüngelben Krystallbrei, welchen man durch 8- bis 10-maliges Umkrystallisiren aus Wasser reinigt. Durch Auskochen der Harztropfen mit Wasser wird noch viel Colchiceïn erhalten. — Auch Erhitzen mit Barytwasser (VII, 1989) verwandelt Colchicin in Colchiceïn. HÜBLER.

Die so erhaltenen Krystalle sind frei von der angewandten Säure. OBERLIN. Sie bilden sich, ohne dass daneben Zucker, LUDWIG u. PFEIFFER, oder überhaupt ein 2. Product nothwendig gebildet wird; das daneben entstehende Harz ist als ein secundäres Zersetzungsproduct des Colchiceïns zu betrachten. HÜBLER. WALZ glaubte die Bildung eines Kupferoxyd reducirenden Stoffes und noch dreier anderer zu bemerken.

Das Harz bleibt zum Theil in der Colchiceïnmutterlauge und wird durch genaues Neutralisiren mit kohlensaurem Natron in Flocken gefällt, auch ist es durch Eindampfen und Ausziehen mit Weingeist zu erhalten. Amorphe bittere Masse, in Säuren und Alkalien, Aether und Weingeist, in wässrigem Ammoniak mit tiefrother, in Salpetersäure mit blutrother Farbe löslich. HÜBLER. OBERLIN.

Eigenschaften. Weisse kleine zu Warzen vereinigte Nadeln oder perlglänzende Blättchen. Schmeckt nach OBERLIN, LUDWIG u. PFEIFFER sehr bitter, nach HÜBLER weniger bitter als Colchicin. Luftbeständig. Erweicht beim Erhitzen und schmilzt bei 155°. OBERLIN. Nach OBERLIN neutral, reagirt nach HÜBLER sauer, besonders in weingeistiger Lösung. Zu 0,5 Gramm nicht giftig für Kaninchen. OBERLIN.

Berechn. nach HÜBLER.			HÜBLER. Mittel bei 100°.	OBERLIN.
34 C	204	64,35	64,55	62,67
N	14	4,42	4,50	4,30
19 H	19	5,99	6,10	6,56
10 O	80	25,24	24,95	26,47
$C^{34}NH^{19}O^{10}$	317	100,00	100,00	100,00

Isomer mit Colchicin. HÜBLER.

Zersetzungen. 1. Färbt sich im zerstreuten *Lichte* äusserlich gelb, auch lässt die farblose Lösung auf Papier eingetrocknet einen gelbbraunen Fleck. HÜBLER. — 2. Färbt sich beim *Erhitzen* auf 200°, schmilzt auf Platinblech und verbrennt. OBERLIN. — 3. *Chlorwasser* fällt aus Colchiceïnlösungen weisse Flocken. LUDWIG u. PFEIFFER. — 4. Bildet mit *Vitriolöl* tief gelbe Lösung, aus welcher sich nach dem Verdünnen mit Wasser und Stehen braune Flocken scheiden. OBERLIN. — 5. Die tief gelbe Lösung in conc. *Salpetersäure* färbt sich schnell violett, dunkel- und hellroth, endlich wieder gelb. OBERLIN. Die wässrige Lösung wird durch Salpetersäure violett, dann braun, durch verdünnte Salpetersäure gelb gefärbt. LUDWIG u. PFEIFFER. — 6. Bildet bei anhaltendem Kochen mit verdünnten *Mineralsäuren* ein Harz, dem bei Darstellung von Colchiceïn entstehenden gleichend. HÜBLER.

Verbindungen. Löst sich wenig in kaltem, mehr in kochendem *Wasser*. Verdünnte *Mineralsäuren* färben die Lösung gelb, *Essigsäure* lässt sie unverändert. OBERLIN. — Aus der wässrigen Lösung fällt *Jodwasser* braune Flocken. LUDWIG u. PFEIFFER..

Verhält sich den *Basen* gegenüber als Säure, löst sich leicht in wässrigem *Ammoniak*, beim Verdunsten ammoniakfrei zurückbleibend, in *Kali-*, *Natronlauge*, in wässrigen kohlensauren Alkalien unter Freiwerden von Kohlensäure; letztere Lösungen lassen beim Verdunsten das Kali- und Natronsalz als gelbe rissige Ueberzüge zurück. HÜBLER.

Barytsalz. — In Holzgeist gelöster Baryt fällt aus der gleichen Colchiceïnlösung Gallerte, welche sich in Holzgeist und in überschüssigem Baryt auflöst. OBERLIN. Das Natronsalz fällt aus salzsaurem Baryt weisse amorphe Flocken, welche in der Hitze verschwinden, beim Erkalten wieder erscheinen. HÜBLER. — Man kocht Colchiceïn mit Barytwasser, entfernt den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure, verdunstet, löst den Rückstand in Weingeist und verdunstet das Filtrat wieder. — Amorphe gelbe Masse, in Weingeist löslich. HÜBLER.

	Bei 100°.		HÜBLER.
$C^{34}NH^{18}O^{9}$	308	80,10	
BaO	76,5	19,90	18,9
$C^{34}NH^{18}BaO^{10}$	384,5	100,00	

Colchiceïn-Natron fällt aus *salzsaurem Kalk* und aus *salzsaurer Magnesia* weisse amorphe Flocken; es erzeugt mit *Zink-*, *Blei-*, *Wismuth-* und *Quecksilbersalzen* weisse Fällungen, welche im Ueberschuss des Metallsalzes oder beim Kochen sich auflösen, beim Erkalten wieder erscheinen. Es fällt *salpetersaures Kobaltoxydul* rothbraun, *salzsaures Eisenoxyd* grünbraun. Alle diese Niederschläge lösen sich in Weingeist. HÜBLER. — Colchiceïn fällt *Bleizucker*, *Bleiessig*, *Chlorquecksilber*, *salpetersaures Silber* und *Galläpfeltinctur* nicht, weingeistiges Colchiceïn wird durch *Chlorplatin* nicht gefällt. OBERLIN. Das von LUDWIG u. PFEIFFER wird durch Chlorgold und Pikrinsäure schön hellgelb, durch *Chlorplatin* schmutzig dunkelbraun, durch *Gerbsäure* nach Zusatz von Salzsäure hellbraun, nicht durch *Chlorquecksilber* gefällt.

Colchiceïn-Kupferoxyd. — Durch Zersetzung von Colchiceïn-Natron mit Kupfervitriol wird ein gelbgrüner Niederschlag erhalten, welcher beim Kochen dunkler und krystallisch wird; leicht löslich in überschüssigem Kupfervitriol und in Weingeist. — Oder man kocht weingeistiges Colchiceïn mit frisch gefälltem Kupferoxydhydrat, verdünnt das grüne Filtrat mit Wasser und verjagt den Weingeist, wobei sich das Kupfersalz abscheidet. — Mikroskopische, anscheinend quadratische Tafeln und Octaëder. Löst sich langsam in conc. wässrigem Ammoniak und in heisser Kalilauge. HÜBLER.

			HÜBLER.
$C^{34}NH^{18}O^{9}$	308	88,56	
CuO	39,8	11,44	9,36
$C^{34}NH^{18}CuO^{10}$	347,8	100,00	

Hielt nach HÜBLER noch freies Colchiceïn beigemengt.

Colchiceïn löst sich in *Holzgeist*, *Weingeist*, daraus krystallisirend, schwieriger in *Aether*. Es krystallisirt nicht aus der reichlich erfolgenden Lösung in *Chloroform*. HÜBLER. OBERLIN. *Thier-*

kohle entzieht es seinen Lösungen, aber giebt an Weingeist dann kein Colchiceïn, sondern eine braune bittere Masse ab. Ludwig u. Pfeiffer. Hübler.

3. Corydalin.

Wackenroder. *Kastn. Arch.* 7, 417; *Berz. Jahresber.* 7, 220. — *Kastn. N. Arch.* 2, 427. — *N. Br. Arch.* 49, 153; *Lieb. Kopp* 1847 u. 1848, 644.
Peschier. *Mém. de la Société de phys.* 4, 247; *N. Tr.* 17, 2, 80.
Winckler. *Pharm. Centr.* 1832, 301; *N. Br. Arch.* 49, 301.
Fr. Döbereiner. *N. Br. Arch.* 13, 64; *Ann. Pharm.* 28, 288.
Ruickholdt. *N. Br. Arch.* 49, 139; *Ann. Pharm.* 64, 369; *Lieb. Kopp* 1847 und 1848, 643.
J. Müller. *Pharm. Viertelj.* 8, 536.
C. Leube jun. *Pharm. Viertelj.* 9, 524.

1826 von Wackenroder entdeckt. — In der Wurzel von *Corydalis tuberosa* und *fabacea*. Wackenroder. In kleiner Menge in dem Saft der Blätter von ersterer Pflanze. Peschier.

Darstellung. 1. Man digerirt grob zerkleinerte Wurzeln zwei Mal mit salzsäurehaltigem Wasser, presst aus, fällt die durch Absitzen und Decanthiren geklärte Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron, wäscht den Niederschlag, so lange das Ablaufende noch gefärbt ist, löst ihn in salzsaurem Wasser und fällt das Filtrat wieder mit kohlensaurem Natron. Der gut gewaschene, getrocknete und zerriebene Niederschlag wird durch Schütteln mit frisch rectificirtem Terpenthinöl in Lösung gebracht, worauf man die vom Rückstande abfiltrirte weinrothe Lösung mit salzsäurehaltigem Wasser schüttelt und dadurch vom Corydalin befreit. Man hebt die Oelschichte ab, filtrirt die saure Lösung durch ein nasses Filter, fällt sie mit Kalilauge, wäscht und trocknet den Niederschlag. Müller. — 2. Man macerirt das grobe Pulver der Wurzel einige Tage mit reinem, dann wiederholt mit schwefelsäurehaltendem Wasser, filtrirt, fällt mit kohlensaurem Natron, sammelt die Niederschläge, zieht sie (und zwar die von den letzten Auszügen erhaltenen unreineren für sich) mit Weingeist aus, dampft das Filtrat ab, löst den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure, filtrirt die Lösung vom grünen Harz ab und versetzt sie zunächst mit wenig Kali, wodurch dunkelgefärbtes Corydalin gefällt wird, dann nach dem Filtriren mit mehr Kali, welches das reinere Corydalin niederschlägt. Wackenroder. — Auch kann man das weingeistige Extract der Wurzel mit Wasser ausziehen, diese Lösung mit nicht zu viel überschüssigem Bleiessig fällen, aus dem Filtrat das Blei mit Hydrothion entfernen und nach neuem Filtriren durch Kali oder Kalk das Corydalin fällen. — Oder man kocht mit salzsäurehaltigem Wasser aus, verdunstet den Absud zur Trockne, zieht den Rückstand mit Weingeist aus, verdunstet wieder, nimmt mit Wasser auf, wobei Harz zurückbleibt und fällt das Corydalin mit Kalilauge. Wackenroder.

Winckler befreit den Saft der frischen Wurzel durch Aufkochen von Eiweiss, fällt das Filtrat mit Bleizucker, beseitigt den Niederschlag, dann das überschüssige Blei durch Schwefelsäure und fällt mit nicht überschüssigem Ammoniak. Der Niederschlag wird gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und mit heissem Weingeist von 80 Proc. ausgezogen, wobei eine dunkelgrüne Tinctur entsteht, welche beim Verdunsten weisses krystallisches Corydalin lässt.

Eigenschaften. Weisses lockeres Pulver, bei 125-facher Vergrösserung aus amorphen Kugeln gebildet erscheinend. Müller. Leube. Krystallisirt nach Wackenroder beim Verdunsten der weingeistigen Lösung in farblosen Säulen und feinen Schuppen. Erweicht bei 60°, schmilzt völlig bei 70° (weit unter 100°, Wackenroder) zum durchscheinenden Wachs, ohne dabei an Gewicht zu verlieren. Müller. Geschmolzenes Corydalin schwimmt auf Wasser. Geruchlos, für sich wenig, in Lösung sehr bitter schmeckend. Reagirt in Weingeist gelöst alkalisch. Wackenroder.

	Döbereiner.	Ruikholdt. Bei 62°.	Müller. Bei 50°.	Leube. Mittel.
C	62,18	59,70	74,11	74,18
N	4,32	3,02	3,67	3,62
H	6,84	5,90	7,67	7,54
O	26,66	31,38	14,55	16,66
	100,00	100,00	100,00	100,00

$C^{34}NH^{22}O^{10}$ Döbereiner, $C^{45}NH^{27}O^{18}$ Ruikholdt, $C^{92}N^{2}H^{58}O^{14}$ Müller, Leube halbirt diese Formel.

Zersetzungen. 1. Das gefällte, weniger das krystallisirte Corydalin färbt sich am *Sonnenlichte* grüngelb (citrongelb, Müller) und ist dann nicht durch Kohle zu entfärben. Wackenroder. — 2. Bräunt sich beim *Erhitzen* über dem Schmelzpunct, entwickelt leicht entzündliche, thierisch-brenzliche und ammoniakalische Dämpfe und verbrennt mit gelber leuchtender Flamme. — 3. Conc. *Salpetersäure* löst Corydalin mit gelber Farbe, Müller; sie färbt nach Wackenroder und Ruikholdt Corydalin blutroth (wegen Gehalt an Harz, Müller) und löst es unter Zersetzung. — 4. Bildet mit *Vitriolöl* dunkelrothe Lösung, Müller; beim Abdampfen färbt sich die Lösung violett, dann schwarz und verkohlt. Wackenroder.

Verbindungen. Löst sich nicht in kaltem oder kochendem *Wasser*. Müller. — Bildet mit den *Säuren* die Corydalinsalze. Dieselben sind nach Müller und Leube amorph, hartharzig und leicht schmelzbar, nach Wackenroder meist krystallisirbar. Reine und kohlensaure Alkalien, sowie Ammoniak fällen aus ihnen Corydalin als weissen, im überschüssigen Fällungsmittel unslöslichen Niederschlag. Müller. Auch Wackenroder nennt früher Corydalin fast unlöslich in Alkalien, später giebt Er an es löse sich leicht in überschüssiger Kalilauge, durch Salmiak aus dieser Lösung fällbar.

Schwefelsaures Corydalin. — Die grünliche, schwach saure Lösung lässt beim Verdunsten krystallischen Rückstand, nur theilweis in Wasser löslich; diese Lösung lässt beim Verdunsten grüngelbe durchsichtige, in Wasser, Weingeist und Aether lösliche Masse. Wackenroder.

Salzsaures Corydalin. — Die Lösung von Corydalin in überschüssiger Salzsäure lässt beim Verdunsten in Wasser, Weingeist und Aether löslichen Rückstand. Wackenroder. Später erhielten Wackenroder u. Ludwig durch Digeriren von überschüssigem Corydalin mit Salzsäure eine saure gelbgrüne Flüssigkeit, welche nach dem Behandeln mit Thierkohle Krystalle lieferte. Es sind gelbgrüne grade rhombische Säulen von Glasglanz, sehr spröde, neutral, aus Weingeist von 96 Proc. als graugelbes Krystallpulver wieder anschiessend. Sie verlieren bei 100° 12,5 Proc., bei 145 bis 170° noch 3,02 Proc. Wasser und halten im lufttrocknen Zustande 10,78 Proc. Salzsäure. Wackenroder u. Ludwig.

Salpetersaures Corydalin. — Aus schwefelsaurem Corydalin und salpetersaurem Baryt werden prismatische Krystalle erhalten, welche bei zu starkem Erhitzen verharzen. Peschier. Sehr verdünnte Salpetersäure löst Corydalin ohne Zersetzung, doch röthet und zersetzt sich die Lösung beim Abdampfen. Wackenroder.

Chlorquecksilber-salzsaures Corydalin. — Aus salzsaurem Corydalin fällt Chlorquecksilber weissen Niederschlag, Müller, welcher bei 100° 12,98 Proc. Chlor hält, also $C^{46}NH^{29}O^{7}$,HCl,HgCl. Leube.

Chlorplatin-salzsaures Corydalin. — Gelber Niederschlag, bei 100° mit 16,89 Proc. Platin. Leube.

Dreifach-Chlorgold fällt aus salzsaurem Corydalin gelben Niederschlag. Müller.

Essigsaures Corydalin. — Conc. Essigsäure löst Corydalin langsam und lässt beim Verdunsten krystallische Verbindung, in Wasser, Weingeist und Aether löslich. Wackenroder.

Salzsaures Corydalin wird durch *Gerbsäure* und durch *Galläpfeltinctur* gefällt.

Corydalin löst sich in etwa 9 Th. kaltem *Weingeist* von 90 Proc., nach jedem Verhältniss in heissem, und in 2½ bis 3 Th. *Aether*. Müller. Löst sich in *flüchtigen* und *fetten Oelen*. Wackenroder.

Ende der zweiten Abtheilung des siebenten Bandes.

